

# Polymerelektrolyte auf der Basis von Polyphosphazenen für den Einsatz in Lithiumionenbatterien



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

**vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

**Dissertation  
von  
Maximilian Alexander Pfeiffer**

Erstgutachter: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Zweitgutachter: Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen

Darmstadt 2021

---

**Tag der Einreichung: 27.01.2021**

**Tag der mündlichen Prüfung: 26.03.2021**

Pfeiffer, Maximilian Alexander: Polymerelektrolyte auf der Basis von Polyphosphazenen  
für den Einsatz in Lithiumionenbatterien

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2021


URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-174717

Tag der mündlichen Prüfung: 26.03.2021

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>





---

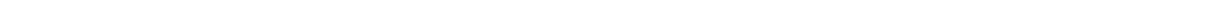
Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn in der Zeit von Juli 2017 bis September 2020 durchgeführt.

---





*Meiner Familie.*





---

## Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Matthias Rehahn für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die hochinteressante Aufgabenstellung und das mir entgegengebrachte Vertrauen bedanken. Außerdem danke ich für die Gespräche und fachlichen Diskussionen, die mir stets Motivation gaben.

Ein Dank geht auch an Dr. Roland Klein, Dr. Christian Rüttiger, Bastian Brehm und Karin Wesp für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Danke Roland für die Zeit am LBF und für die Betreuung meiner Arbeiten bis zum Masterabschluss.

Als nächstes danke ich den Mitgliedern des AK Rehahn, die mich schnell aufgenommen und mir geholfen haben, auch über die fachlichen Diskussionen hinaus, das Chaos an der Uni zu meistern. Diese Zeit hat auch zu neuen Freundschaften geführt, die sicher weit über die Zeit eines Doktorandenlebens bestand haben werden. Nicht zuletzt, weil noch viele EXIT-Games gespielt, Bäume umarmt und Biere geköpft werden müssen.

Weiterhin möchte ich mich bei all denen bedanken, die mir durch ihre direkte Mithilfe zur Seite standen und mir mit ihren Ideen und tatkräftiger Unterstützung geholfen haben. Danke an Basti und Daria, ihr wart von Anfang an dabei und ihr habt maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Danke auch an Martina für die vielen Gespräche. Ich bin mir sicher, dass du dich gut um mein „Baby“ kümmerst.

Danke auch an Marion und Conny für die Hilfe bei Synthesen, Bürokratie und vielen Diskussionen mit verschiedensten Universitätsorganen, die ich vermutlich ohne euch nicht bei gesundem Geist durchgestanden hätte.

Nun gilt noch ein großes Dankeschön meinen Freunden, ihr habt Vieles mit mir durchgemacht und seid bis heute bei mir, vielen Dank dafür. Insbesondere Danke an Oli, ohne dich hätte ich dieses Studium, diese Promotion und so manch andere Situation niemals durchgestanden!

Zum Schluss möchte ich meinen Eltern, meiner Freundin und meiner Familie für den Rückhalt danken. Jeder und jede Einzelne von euch hat dazu beigetragen, dass ich heute diese Zeilen schreiben darf und dafür werde ich euch immer dankbar sein.

---





---

*“When you have eliminated all which is impossible, then whatever remains, however improbable, must be the truth.”*

- Sir Arthur Conan Doyle, The Adventure of the Blanched Soldier

---



---

## Inhaltsverzeichnis

---

Inhaltsverzeichnis	ii
Abkürzungsverzeichnis	v
1. .... Einleitung	1
2. .... Stand der Forschung	5
2.1. Grundlagen der Lithiumionenbatterien	5
2.1.1. Von der ersten Batterie zum Lithiumionenakkumulator	5
2.1.2. Aufbau eines Lithiumionenakkumulators	6
2.1.3. Funktionsweise einer Lithiumionenbatterie	8
2.1.4. Nachteile der Lithiumionenbatterie	9
2.1.5. Aktuelle Forschung	10
2.1.6. Festkörperbatterien	11
2.2. Grundlagen zu Polymer- und Polyelektrolyten	12
2.2.1. Aufbau von Polymerelektrolyten	12
2.2.2. Der Begriff Polyelektrolyt	14
2.2.3. Polyelektrolyteffekt	15
2.2.4. Anwendungen von Polyelektrolyten	17
2.2.5. Ionenleitung in Polymeren	18
2.3. Polyphosphazene	20
2.3.1. Synthesestrategien	20
2.3.2. Mechanismus der thermischen Polymerisation von HCP	23
2.3.3. Molekulare Struktur der Polyphosphazene	24
2.3.4. Forschungsschwerpunkte der Polyphosphazene	26
2.3.5. Ionenleitung in Polyphosphazenen	27
2.4. Synthese von Polyelektrolyten durch polymeranaloge Umsetzungen	28
2.4.1. Schutzgruppen	28
2.4.2. Quarternisierungsreaktion	29
2.4.3. Sulfonierung	29
2.4.4. Thiol-Ene-Click Reaktion	30
2.5. Elektrochemische Charakterisierungsmethoden	33
2.5.1. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	33
3. .... Aufgabenstellung	39
4. .... Ergebnisse und Diskussion	41
4.1. Evaluation des Polymerisationsverfahrens	41
4.1.1. Polymerisationsaufbau	41
4.1.2. Thermische Polymerisation von HCP	43
4.1.3. Einfluss der Qualität des Glases	46
4.1.4. Katalytische Polymerisation von HCP	49

4.1.5.	Untersuchung der Reaktionsbedingungen der katalytischen Polymerisation von Hexachlorocyclophosphazen	53
4.1.6.	Zusammenfassung zur Evaluation des Polymerisationsverfahrens	54
4.2.	Evaluation monosubstituierter Polyphosphazene	55
4.2.1.	Poly[bis-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] MEEP	55
4.2.2.	Poly[bis-(phenoxy)phosphazen] PhOP	57
4.2.3.	Zusammenfassung Synthese von monosubstituierten Polyphosphazenen	61
4.3.	Evaluation gemischtsubstituierter Polyphosphazene	62
4.3.1.	Poly[(phenoxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] PhO-MEEP	62
4.3.2.	Poly[(Lithium[(trifluoromethyl)sulfonyl]-benzolsulfonamid-N-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] LiTFSI-MEEP	66
4.3.3.	Poly[(10-Undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] UMEEP	70
4.3.4.	Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] AMEEP	75
4.3.5.	Zusammenfassung zur Synthese multisubstituierter Polyphosphazene	79
4.4.	Synthese der Polyelektrolyte mittels polymeranaloger Umsetzung	80
4.4.1.	Sulfonierung von Phenoxyeinheiten tragenden Polyphosphazenen	80
4.4.2.	Polymeranaloge Umsetzung der UMEEP-Polymere	90
4.4.3.	Polymeranaloge Umsetzung der AMEEP Polymere	99
4.4.4.	Zusammenfassung zu den polymeranalogen Umsetzungen	107
4.5.	Elektrochemische Impedanzspektroskopie der synthetisierten Polymere	109
4.5.1.	Interpretation des verwendeten Ersatzschaltbildes	109
4.5.2.	EIS von MEEP	113
4.5.3.	EIS der LiTFSI-MEEP Polymere	116
4.5.4.	EIS der UMEEP-Polymere	120
4.5.5.	EIS der AMEEP-Polymere	135
4.5.6.	Einfluss der Kettenlänge auf die Ionenleitfähigkeit und Stabilität gegenüber elementarem Lithium	147
4.5.7.	Zusammenfassung zur Auswertung der EI-Spektren	149
5.....	Zusammenfassung	151
6.....	Experimenteller Teil	155
6.1.	Liste der verwendeten Chemikalien	155
6.2.	Chemische Synthesen	156
6.2.1.	Vorbehandlung der verwendeten Chemikalien	156
6.2.2.	Polymerisation von Hexachlorcyclotriphosphazen	157
6.2.3.	Umsetzung des PDCP zu Polyorganophosphazenen	159
6.2.4.	Sulfonierung von phenoxyhaltigen Polyorganophosphazenen	162
6.2.5.	Umsetzung der Polymere mittels Thiol-Ene-Click Reaktion	162
6.2.6.	Synthese des 4-hydroxy-N-[(trifluoromethyl)sulfonyl]-Benzolsulfonamid Natriumsalzes (4-HNTFS)	164
6.3.	Analytische Methoden	168

6.3.1.	Größenausschlusschromatographie ( <i>size-exclusion-chromatography</i> ; SEC)	168
6.3.2.	Dynamische Differenzkalorimetrie ( <i>differential-scanning-calorimetry</i> ; DSC)	168
6.3.3.	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	169
6.3.4.	Kernresonanzspektroskopie ( <i>nuclear-magnetic-resonance-spectroscopy</i> ; NMR)	169
6.3.5.	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	170
7. ....	Literaturverzeichnis	173
8. ....	Abbildungsverzeichnis	187
9. ....	Verzeichnis der Schemata	205
10. ..	Tabellenverzeichnis	207
11. ..	Anhang	213
11.1.	Anhang zu 5.2.2. „Poly[Bis-(phenoxy)phosphazen] PhOP“	213
11.2.	Anhang zu 5.3.1. „Poly[(phenoxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] PhO-MEEP“	215
11.3.	Anhang zu 5.3.2. „Poly([(trifluoromethyl)sulfonyl]-benzolsulfonamid-N-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] LiTFSI-MEEP“	216
11.4.	Anhang zu 5.3.3. „Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] UMEEP“	217
11.5.	Anhang zu 5.3.4. „Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] AMEEP“	220
11.6.	Anhang zu 5.4.1 „Sulfonierung von phenoxyeinheitenträgenden Polyphosphazenen“	223
11.7.	Anhang zu 5.4.2. „Polymeranaloge Umsetzung der UMEEP-Polymere“	229
11.8.	Anhang zu 5.4.3. „Polymeranaloge Umsetzung der AMEEP Polymere“	235



---

## Abkürzungsverzeichnis

---

Abkürzung / Symbol	Bedeutung	Einheit
AA	Allylalkohol	
AIBN	Azobis(isobutyronitril)	
AMEEP	Poly[(2-Propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen]	
BCP	Blockcopolymer	
CPE	<i>constant phase element</i>	
DBP	<i>dynamic bond percolation model</i>	
DDH	<i>dynamic disorder hopping model</i>	
DMF	Dimethylformamid	
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. <i>dynamic scanning calorimetry</i> )	
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie	
SEC	Größenausschlusschromatographie (engl. <i>size exclusion calorimetry</i> )	
HCP	Hexachlorcyclophosphazen	
LIB	Lithiumionenbatterie	
LiTFSI	Lithiumbis-(trifluormethansulfonyl) imid	
LiTFSI-MEEP	Poly([(trifluoromethyl)sulfonyl]- benzolsulfonamid-N-oxy)-co-(2- methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen]	
MD	Molekulardynamik	
MEE	Methoxyethoxyethanol	
MEEP	Poly[(bis- (methoxyethoxyethoxy))phosphazen]	
MPS	Mercaptopropionsäure	
NMR	Kernspinnresonanz (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i> )	

NAMPS	Natrium-3-mercapto-1-propansulfonat	
PDCP	Polydichlorophosphazen	
PEO	Polyethylenoxid	
PhO-MEEP	Poly[(phenoxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen]	
PhOP	Poly[bis-(phenoxy)phosphazen]	
PMMA	Polymethylmethacryl	
PS	Polystyrol	
PSS	Polystyrolsulfonat	
RI	Brechungsindex (engl. <i>refractive index</i> )	
SPE	Festkörperpolymerelektrolyt (engl. <i>solid polymer electrolyte</i> )	
TGA	thermogravimetrische Analyse	
THF	Tetrahydrofuran	
TMS	Trimethylsilan	
UMEEP	Poly[(10-Undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen]	
UV	Ultraviolettstrahlung	
VTF	VOGEL-TAMMAN-FULCHER	
C	Kapazität	F
d	Probendicke	
Đ	(Poly-)dispersität	
E <sub>A</sub>	Aktivierungsenergie	J / eV
k <sub>B</sub>	BOLTZMANN-Konstante	JK <sup>-1</sup>
M <sub>n</sub>	zahlenmittlere Molmasse	g mol <sup>-1</sup>
M <sub>w</sub>	gewichtsmittlere Molmasse	g mol <sup>-1</sup>
v	Frequenz	Hz
q	Ladung	C



R	universelle Gaskonstante	$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
N	Anzahl	
R	Widerstand	$\Omega$
$\sigma$	Leitfähigkeit	$\text{Scm}^{-1}$
t	Zeit	s
T	Temperatur	T
$T_g$	Glasübergangstemperatur	$^{\circ}\text{C}$
Z	Impedanz	$\Omega$
$Z'$	realer Anteil der Impedanz	$\Omega$
$Z''$	imaginärer Anteil der Impedanz	$\Omega$

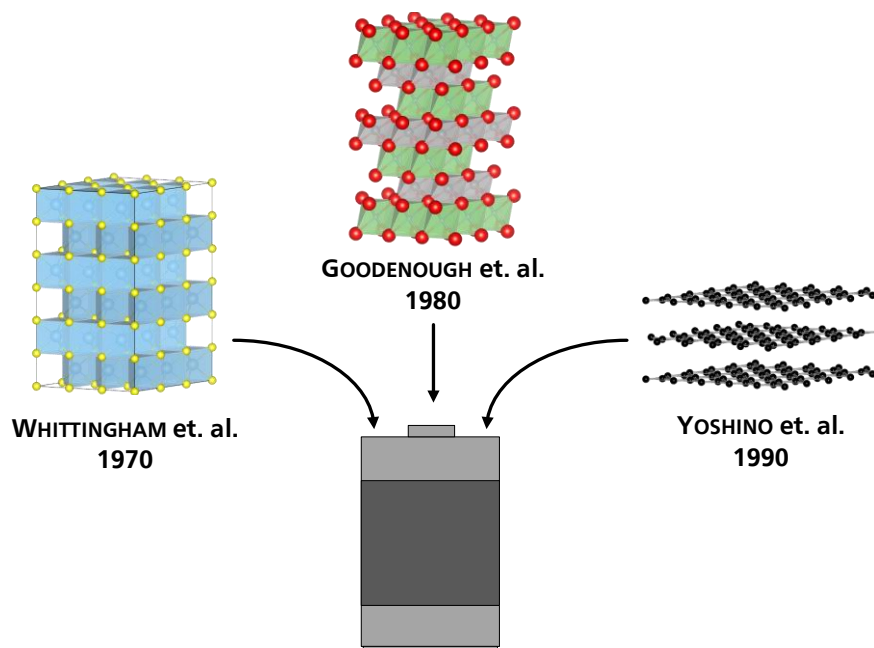


## 1. Einleitung

Die Lithiumionenbatterie stellt das derzeit meistverwendete Batteriekonzept dar. Anwendung finden diese Energiespeichermedien in Mobiltelefonen, Werkzeugen und Automobilen, um nur wenige Beispiele zu nennen. Insbesondere Mobiltelefone und andere tragbare elektronische Geräte wie Laptops oder Tablets benötigen seit ihrer Erfindung möglichst kleine und leichte Energiespeicher mit gleichzeitig hoher Kapazität.

Die heute immer präzisere Bedrohung durch Klimawandel und Erderwärmung hat die Gesellschaft zu einem Umdenken gebracht. Der Umstieg hin zur Elektromobilität und Strom aus erneuerbaren Energien werden nicht nur immer wichtiger, sondern finden inzwischen gemeinhin Akzeptanz. In Deutschland im Besonderen ist dies anhand der Änderungen in den Produktportfolios der Automobilindustrie zu beobachten. Es werden neue Antriebskonzepte entwickelt und neue Produktionslinien geschaffen, wodurch immer absehbarer wird, dass das Elektroauto das Mobilitätskonzept der Zukunft sein wird.<sup>[1]</sup> Das Elektroauto, wie auch die Versorgung mit Strom aus erneuerbaren Energien, sind heute noch im selben Punkt limitiert, wie die elektrischen Geräte des Alltags, nämlich in den Möglichkeiten zur Energiespeicherung. Eine möglichst hohe Kapazität, geringe Ladezeiten, keine Selbstentladung, niedriges Gewicht und keine gefährlichen Bestandteile sind nur ein Teil der Anforderungen, die an die Energiespeicher gestellt werden.<sup>[2]</sup>

Mit der Entwicklung neuer Materialien in den 1970er Jahren durch WHITTINGHAM gelang es, den Grundstein für die Lithiumionenbatterie zu legen.<sup>[3]</sup> Durch die Ausarbeitung des Konzepts durch GOODENOUGH<sup>[4]</sup> in den 1980er Jahren und schließlich die kommerzielle Umsetzung durch YOSHINO<sup>[5]</sup> 1990 wurde ein neuartiger Batterietyp geschaffen, der bis heute die *state-of-the-art* Technologie im Bereich der Energiespeichermedien darstellt (vgl. **Abbildung 1**). Nicht zuletzt deshalb erhielten diese drei Wissenschaftler gemeinschaftlich den Nobelpreis für Chemie des Jahres 2019.



**Abbildung 1:** Illustration des Beitrags von WHITTINGHAM et al., GOODENOUGH et al. und YOSHINO et al. zur Lithiumionenbatterie, dargestellt anhand von Struktureinheiten von Titandisulfid (links), Lithiumcobaltdioxid (mitte) und Graphit (rechts).

---

Durch ihre Forschung gelang es, Batteriezellen herzustellen, die den vorhergegangenen Konzepten, wie zum Beispiel Alkali-Mangan-Zellen, in vielen Punkten überlegen waren. Durch konstante Weiterentwicklung war es möglich, wiederaufladbare Batterien zu generieren, die keinen „Memory-Effekt“ zeigten.<sup>[6]</sup> Das bedeutete, dass bei wiederholtem Auf- und Entladen keine Einbuße in der Kapazität auftraten, was eine Grundvoraussetzung für den Einsatz als fest verbaute Energiespeicher darstellte. Insbesondere für den Einsatz in Elektroautos war dies ein wichtiger Aspekt, da sonst die Batterien nach kürzester Zeit hätten ausgetauscht werden müssen.<sup>[2]</sup>

Gerade im Automobilsektor ist auch das Gewicht der Batterien und damit die Energiedichte selbiger essentiell. Die Lithiumionenbatterie ermöglicht beträchtliche Gewichtseinsparungen im Vergleich mit herkömmlichen Autobatterien auf Basis von Blei-Schwefelsäureakkumulatoren. Veranschaulicht wird dies, wenn man sich vor Augen führt, dass auch heute noch bis zu einem Viertel (bsp. Tesla Model S; ca. 24 %<sup>[7]</sup>) des Fahrzeuggewichts allein durch den Energiespeicher zustande kommt. An dieser Stelle ist ein weiterer wichtiger Aspekt zu nennen: Die Sicherheit der Batteriemodule. Wie in Benzinern das Benzin, ist die Batterie in Elektroautos der Energieträger des Kraftfahrzeugs und sollte dementsprechend besonders sicher sein. Durch konstante Weiterentwicklung waren auch in diesem Gebiet erhebliche Fortschritte durch die Anwendung des Konzepts der Lithiumionenbatterie möglich.

In Lithiumionenbatterien erfolgt die Energiespeicherung vollends ohne die Verwendung von elementarem Lithium. Dies eliminiert eine erhebliche Gefahrenquelle, da sich das hochreaktive Alkalimetall bei Kontakt mit Wasser spontan selbst entzündet. Vorhergegangene Konzepte griffen, neben den Alkalimetallen, auf entweder hochgefährliche und toxische Alternativen wie Schwefelsäure und Blei zurück, oder auf Elektroden aus Metallen, die sich beim Ablaufen der Zellreaktionen selbst zersetzen können. In Lithiumionenbatterien übernehmen dagegen Lithiumionen den Ladungsausgleich und wandern zwischen Anode und Kathode hin und her, wodurch die Elektroden selbst minimalst beansprucht werden und keine Korrosion erfahren.<sup>[8]</sup>

Jedoch muss auch in Lithiumionenbatterien die Bewegung der Ionen in der Zelle durch meist flüssige Elektrolyte ermöglicht werden, worin auch eines der größten Sicherheitsprobleme verankert ist. Die verwendeten flüssigen Bestandteile sind hochentzündlich und bilden in Kombination mit den hochreaktiven Elektrodenmaterialien ein System, das schwer löschrare Brände hervorrufen kann.<sup>[9]</sup>

Ein Lösungsansatz hierfür stellt die Festkörperbatterie dar. Diese zeichnet sich dadurch aus, dass sie nur aus festen Bestandteilen aufgebaut ist. Der Flüssigelektrolyt wird hierbei durch Festkörperelektrolyte, wie bestimmte Keramiken oder Gläser, ersetzt. Im Vergleich zu den flüssigen Elektrolyten besteht bei den Feststoffelektrolyten allerdings der Nachteil, dass diese durch die Kontaktfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt limitiert sind und zumeist auch aufgrund ihrer Sprödigkeit durch mechanische Belastungen beschädigt werden können. Um dies auszugleichen, werden heute Polymersysteme eingesetzt, die ebenfalls in der Lage sind Lithiumionen zu leiten, aber gleichzeitig flexibel sind. So kann nicht nur der mögliche Schaden durch mechanische Belastung eingedämmt werden, sondern dieses Konzept ermöglicht auch einen innigen Kontakt zwischen Elektrode und Elektrolyt, selbst beim Verformen der Batteriezelle. Aufgrund dessen ist die Forschung an geeigneten Polymeren für den Einsatz als Elektrolyte in Lithiumionenbatterien essentiell für das Fortschreiten der Entwicklung hin zur idealen Festkörperbatterie. Der Fokus liegt dabei auf Polymeren, die neben der erforderlichen

---

Lithiumionenleitfähigkeit eine gewisse Stabilität bei gleichzeitiger Flexibilität aufweisen, um eine räumliche Trennung der Elektroden zu gewährleisten, wie auch Verformungen auszugleichen.<sup>[10]</sup>

Bei der Suche nach kationenleitenden Polymeren mit hoher Flexibilität stößt man schnell auf die Klasse der Polyphosphazene. Diese bis heute fast ausschließlich als Laborkuriosität angesehene Polymerklasse zeichnet sich durch ihre einzigartige chemische Struktur aus. So besteht das Polymerrückgrat aus alternierenden Phosphor- und Stickstoffatomen, wobei die Phosphoratome von organischen Resten umgeben werden. Polyphosphazene bilden mit dieser Struktur ein Bindeglied zwischen anorganischen Festkörperelektrolyten und organischen Polymeren und sind damit ein Teil der anorganisch-organischen Hybridpolymere.



---

## 2. Stand der Forschung

---

### 2.1. Grundlagen der Lithiumionenbatterien

#### 2.1.1. Von der ersten Batterie zum Lithiumionenakkumulator

Das zugrundeliegende Wirkprinzip der Batterie ähnelt noch heute der des 1790 von ALESSANDRO VOLTA entwickelten und nach LUIGI GALVANI benannten galvanischen Elements.<sup>[11]</sup> Durch eine chemische Reaktion von einem unedlen Metall mit Metallionen eines edleren Metalls kann eine elektrische Spannung erzeugt werden. Hierbei werden zwei elektrochemische Halbzellen darüber realisiert, dass eine unedle Elektrode über eine Salzbrücke mit einer edleren Elektrode verbunden wird. Werden die beiden Elektroden elektrisch leitend miteinander verbunden, so fließen Elektronen vom unedleren Metall hin zum edleren Metall. Der Ladungsausgleich wird durch die Salzbrücke gewährleistet. Diese ermöglicht die Diffusion von Kationen entlang des Potentialgradienten, der durch die fließenden Elektronen erzeugt wird.

1866 entwickelte und patentierte GEORGES LECLANCHÉ die erste sogenannte „Nassbatterie“. Bei dieser Bauform handelte es sich um ein sogenanntes Primärelement, das nicht wieder aufgeladen werden konnte. In ihrer Ursprungsform bestand diese Batterie aus einer Zinkanode, einer Manganoxid-Kohlenstoff-Kathode und einer wässrigen Ammoniumchloridlösung. Dieses Konzept war Grundstein der bis in die 1960er Jahre erfolgreichsten kommerziell erhältlichen Batterietypen. Erst mit dem steigenden Bedarf an Energiequellen für militärische Zwecke und für den Einsatz in implantierbaren medizinischen Geräten, sowie dem Zuwachs am Markt für Unterhaltungselektronik wurde die Suche nach neuen Batteriekonzepten beflügelt.<sup>[12]</sup>

In der Neuzeit wird sich nun hauptsächlich mit der Entwicklung sogenannter Sekundärzellen beschäftigt. Bei diesen handelt es sich um wiederaufladbare Batterien oder Akkumulatoren, also Zellen, in denen die Stromerzeugung auf umkehrbaren chemischen Prozessen beruht. Die zugrundeliegenden Zellreaktionen können durch Umpolung der anliegenden Spannung in „umgekehrter“ Richtung ablaufen und so die Zelle wieder aufladen.<sup>[13]</sup> Diese Anforderung an die ablaufenden Zellreaktionen bringt neue Herausforderungen mit sich. Es muss gewährleistet werden, dass eine möglichst große Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode vorliegt, um eine höchstmögliche Spannung zu erzeugen.<sup>[12]</sup> Gleichzeitig soll die Reaktion verlustfrei umkehrbar sein, das heißt, die große Differenz der chemischen Potentiale muss allein durch das Anlegen einer entgegen gepolten Spannung vollständig wieder herzustellen sein. Weiterhin muss, trotz dessen, dass die Reaktion gleichzeitig spontan und schnell ablaufen soll, um verzögerungsfrei die elektrische Energie bereitstellen zu können, das Wiederaufladen auch möglichst schnell ablaufen.<sup>[13]</sup>

Ein wichtiger Schritt hin zu einer solchen idealen Sekundärzelle wurde durch die Entwicklung der Lithiumbatterien realisiert. Diese konnten nicht nur wieder aufgeladen werden, sondern zeichneten sich durch einen höheren Energiegehalt bei geringerer Baugröße aus. Die Erhöhung der Energiedichte ist durch die Verwendung des leichtesten Alkalimetalls Lithium als Anodenmaterial im Vergleich zu den zuvor verwendeten schweren Übergangsmetallen möglich. Im Jahr 1978 konnte ein weiterer Meilenstein der Batterieforschung erreicht werden. Der Gruppe um M. STANLEY WITTINGHAM gelang in diesem Jahr mit der Entdeckung, dass in bestimmten Metallsulfiden Lithiumionen interkaliert werden können, die Entwicklung eines

neuen Kathodenmaterials. Sie erkannten, dass Lithiumionen in  $\text{TiS}_2$  eingelagert und anschließend wieder unter Abgabe von Elektronen entfernt werden können.<sup>[14,3]</sup> Jedoch entzündeten sich die konstruierten Batterien oft von selbst, da die verwendeten Metallsulfide keine ausreichende Stabilität gegen das als Anode verwendete Lithium aufwiesen. Das Resultat waren Nebenreaktionen, die auch zu Kurzschlüssen zwischen beiden Elektroden führten.<sup>[12]</sup>

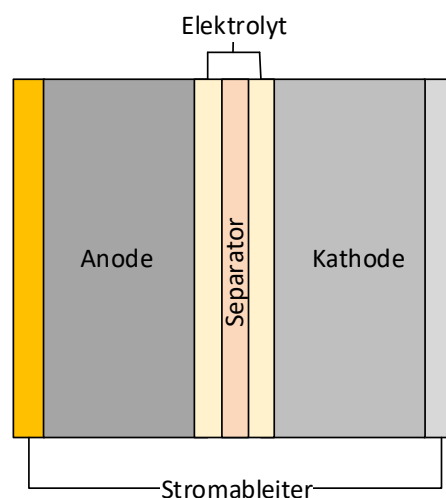
Durch die Arbeiten von JOHN B. GOODENOUGH et al. im Jahr 1980 konnten die gegenüber Lithiumanoden instabilen Metallsulfide durch wesentlich stabilere Metalloxide ersetzt werden. Dies ermöglichte es, die funktionsfähigen Zellen, bestehend aus einer Anode aus elementarem Lithium und einer Kathode aus den entwickelten Metalloxiden, herzustellen.<sup>[4]</sup>

Die als Lithiumionenbatterie zu bezeichnende Batterieform kam jedoch erst 1990 durch die Arbeiten von AKIRA YOSHINO et al. zu kommerziellem Erfolg. Die Gruppe um YOSHINO ersetzte die Lithiumanode durch eine mit Lithiumionen beladene Graphitelektrode und machten die Verwendung von elementarem Lithium überflüssig. Es gelang eine sichere, funktionsfähige Batteriezelle zu generieren.<sup>[15,5]</sup>

Für ihre Arbeiten, die zur Entwicklung der Lithiumionenbatterie führten, erhielten die Wissenschaftler gemeinschaftlich den Nobelpreis für Chemie des Jahres 2019.

### 2.1.2. Aufbau eines Lithiumionenakkumulators

Der zu Grunde liegende Aufbau eines Lithiumionenakkumulators entspricht noch heute dem einer galvanischen Zelle. Wie in **Abbildung 2** dargestellt, besteht diese aus zwei elektrochemischen Halbzellen mit jeweils einer Elektrode (Kathode und Anode), die durch eine mit Elektrolyt getränkte Separatormembran verbunden sind. Die Membran immobilisiert den Elektrolyt teilweise und sorgt so für eine elektrische Isolation und reduziert das Risiko für ein Auslaufen der Zelle.<sup>[16–18]</sup> Der Elektrolyt dagegen sorgt dafür, dass die Ionen im Zuge des Ladungsausgleichs von einer Halbzelle zur anderen diffundieren können.<sup>[19]</sup> Die beim Auf- und Entladen der Batterie in Bewegung gesetzten Elektronen werden dem jeweiligen Aktivmaterial über die Stromableiter ab- bzw. zugeführt.<sup>[20]</sup>



**Abbildung 2:** Schematischer Aufbau einer Batteriezelle, bestehend aus Kathode, Anode, Stromableiter, Separator und Elektrolyt.



Die verschiedenen kommerziell erhältlichen Lithiumionenbatterien unterscheiden sich gemeinhin in der Zusammensetzung der Elektroden und des Elektrolyten. Für die Stromableiter werden Bleche aus Kupfer für die Anode und Bleche aus Aluminium für die Kathode verwendet.<sup>[21,22]</sup> Die Separatormembranen sind zumeist Netze aus Polypropylen, Polyethylen oder Kombinationen dieser<sup>[23]</sup>.

Als negative Aktivmaterialien oder Anodenmaterialien, die Bezeichnung Anode richtet sich im Allgemeinen nach der Funktion der Elektrode beim Entladen der Batterie, werden Graphit, Silizium-Graphit Mischphasen<sup>[24]</sup> oder Lithium-Titanate<sup>[25]</sup> eingesetzt.<sup>[26]</sup>

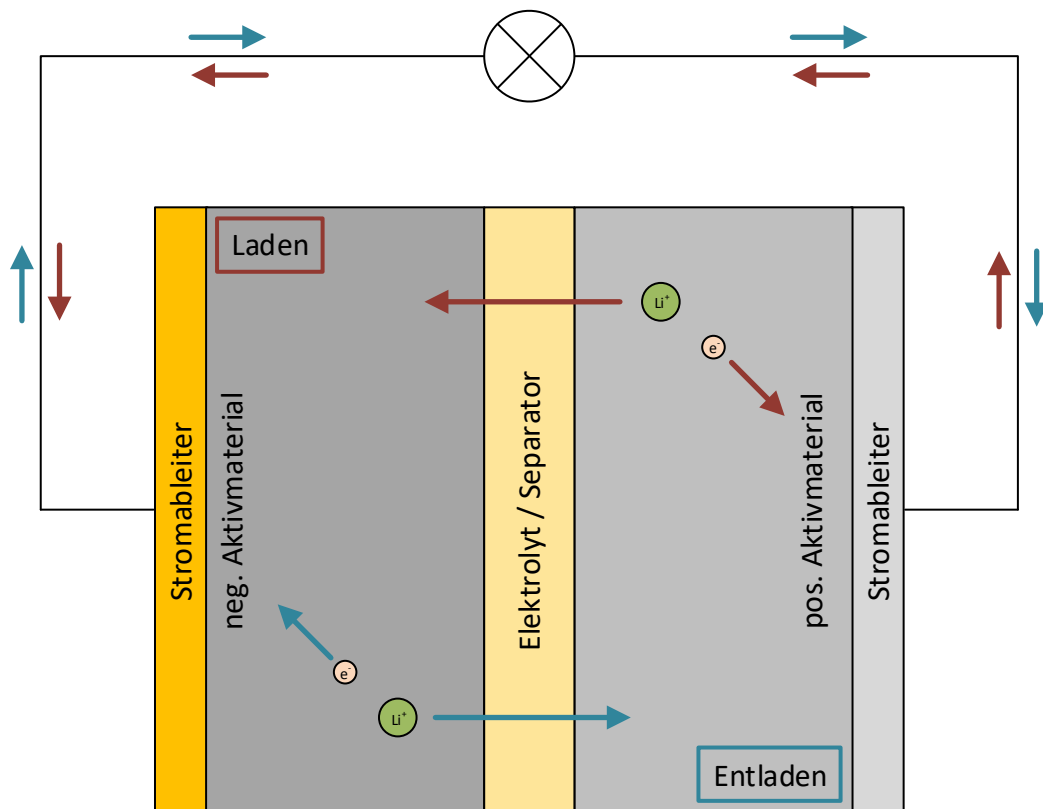
Für die Kathode, also jene Elektrode die beim Entladen Elektronen und Lithiumionen aufnimmt, werden Metallmischoxide (z.B.  $\text{LiCoO}_2$ )<sup>[4,27]</sup> oder auch Lithiumeisenphosphate ( $\text{LiFePO}_4$ )<sup>[28]</sup> als positive Aktivmaterialien verwendet.

Große Variabilität liegt in der Wahl eines geeigneten Elektrolyten für die Verbindung der beiden Halbzellen. Eingesetzt werden zumeist organische Lösungsmittel zusammen mit darin gelösten Lithiumsalzen. Hierbei ist besonders darauf zu achten, dass keine elektrische Leitfähigkeit vorhanden ist, da sonst daraus ein Kurzschluss der Zelle resultieren würde.<sup>[21]</sup> Es eignen sich für die Elektrolytherstellung Lösungsmittel, die eine möglichst hohe Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  und einen möglichst niedrigen Dampfdruck aufweisen. Es wird daher auf Carbonate zurückgegriffen, wie zum Beispiel Dimethylcarbonat (DMC), Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC) oder auf Mischungen dieser Verbindungen.<sup>[29]</sup> Als Leitsalze, also jene Spezies die bewegliche Lithiumionen in das Elektrolytsystem einbringen, werden zumeist Lithiumsalze verwendet, deren Gegenion nach dem HSAB Konzept möglichst weiche Basen oder stark delokalisierte Anionen darstellen.<sup>[21]</sup> Hierzu eignen sich insbesondere Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ )<sup>[30,31]</sup>, Lithiumbis(oxalato)borat ( $\text{LiBOB}$ )<sup>[32,33]</sup> oder Lithium(bistrifluormethansulfonyl)imid ( $\text{LiTFSI}$ )<sup>[34]</sup>.

In sogenannten Lithiumpolymerakkumulatoren dagegen werden der Elektrolyt und die Separatormembran in einem Bauteil vereinigt. Es werden Polymere verwendet, die gleichzeitig elektrisch isolierend wirken, aber auch in der Lage sind, Lithiumionen von einer Elektrode zur anderen zu transportieren. Hierfür werden Polyethylenglykol/Polyethylenoxid (PEG/PEO) aber auch Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder Polyvinylidendifluorid (PVDF) eingesetzt.<sup>[18]</sup> Diese Polymere werden mit einem geeigneten Leitsalz vermischt und fungieren somit als festes Lösungsmittel, das die Dissoziation des Salzes in freie Lithiumionen und in das jeweilige Gegenion bewerkstelligt.<sup>[21]</sup> Allerdings ist in den meisten Fällen die Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{\text{Li}}$  zu gering für den Betrieb des Akkumulators.<sup>[18]</sup> Daher muss weiterhin zwischen lösungsmittelfreien und in Lösungsmitteln gequollenen Systemen unterschieden werden.<sup>[16]</sup> In lösungsmittelfreien Systemen fungiert wie beschrieben das Polymer als festes Lösungsmittel. In den gequollenen Systemen wird jedoch zusätzlich ein geeignetes Lösungsmittel hinzugegeben, das die Dissoziation verbessert und gleichzeitig die Diffusion der Ionen im nun gelartigen Polymer erleichtert.<sup>[35]</sup> Hierbei können noch zusätzlich Vernetzungsmethoden eingesetzt werden, um nach dem Quellen der Polymermatrix das Lösungsmittel besser im Polymer einzuschließen und ein formstabiles Bauteil zu erhalten. Auch können die Polymere mit molekular verankerten ionisierbaren und mit Lithiumionen beladbaren Gruppen funktionalisiert werden, um so Lithiumionen ins System einzubringen.<sup>[16]</sup>

### 2.1.3. Funktionsweise einer Lithiumionenbatterie

Das Funktionsprinzip einer wie zuvor beschrieben aufgebauten Lithiumionensekundärzelle ist in **Abbildung 3** dargestellt.

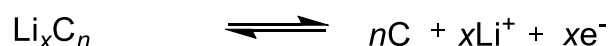


**Abbildung 3:** Schematischer Aufbau einer auf dem Interkalationsprinzip basierenden Lithiumionensekundärzelle. In rot sind die Prozesse des Ladevorgangs, in blau die des Entladevorgangs dargestellt. In Anlehnung an Literatur<sup>[21]</sup>.

Beim Entladen der Zelle werden Lithiumionen aus der Graphitanode unter Elektronenabgabe freigesetzt. Die Elektronen werden über den Stromableiter hin zum Verbraucher, beziehungsweise vom Verbraucher hin zur Kathode transportiert. Die Lithiumionen diffundieren durch den Elektrolyten zur Kathode und werden dort zwischen den Metalloxidpolyederschichten unter Elektronenaufnahme eingelagert. Die Reaktionen der elektrochemischen Halbzellen sind in **Schema 1** aufgeführt. Dieser Prozess wird aufgrund der hohen Reversibilität und der Tatsache, dass die Ionen lediglich zwischen den Elektroden hin und her wandern als *rocking-chair* Mechanismus bezeichnet.<sup>[12]</sup>

Beim Laden der Zelle laufen die dargestellten Reaktionen in entgegengesetzter Richtung ab. Die Lithiumionenzelle zeichnet sich durch die nahezu vollkommene Reversibilität der zugrunde liegenden Halbzellenreaktionen aus und sie weist kaum „Memory-Effekte“ auf, wie sie zum Beispiel in älteren Batterietypen vorkommen.<sup>[36]</sup> Das heißt auch nach hohen Zykluszahlen, also gekoppelten Lade und Entladezyklen, nimmt die Kapazität der Zelle nur vergleichsweise gering ab.<sup>[37]</sup> Bei unsachgemäßer Nutzung kann es jedoch zu ungewollten Nebenreaktionen kommen, die Einfluss auf die Zellparameter nehmen, oder sogar zur Zerstörung der Zelle führen.

Anodenreaktion:



Kathodenreaktion:



**Redox-Gleichung:**



**Schema 1:** Reaktionsschema der elektrochemischen Halbzellen, sowie der Gesamtreaktionsgleichung der Sekundärzelle mit Graphitanode und Lithiumcobaltoxidkathode.

#### 2.1.4. Nachteile der Lithiumionenbatterie

Im Folgenden sollen die intrinsischen Probleme der Lithiumionenbatterietechnologie beschrieben werden, die die Ausgangspunkte für die weiterführende Forschung auf diesem Gebiet bilden. Diese treten entweder durch unsachgemäßes Laden und Entladen der Batterie auf oder sind in unumgehbaren physikalischen Prozessen begründet.

Werden zu hohe Ladespannungen (über 4,0-4,35 V) verwendet, ist die Reduktion der Lithiumionen hin zu elementarem Lithium möglich. Dieses scheidet sich dann als dünne Lithiumdrähte an der Anodenoberfläche ab und „wächst“ durch die Separatormembran in die Kathodenoberfläche ein, woraus ein Kurzschluss der Batterie resultiert. Außerdem zersetzt sich bei zu hohen Ladespannungen das Kathodenmaterial in einer exothermen und aufgrund der meist sehr kompakten Bauweise thermisch gekoppelten und demnach selbstbeschleunigenden Reaktion.<sup>[38]</sup>

Beim Entladen des Akkus unter die Entladeschutzgrenze von ungefähr 1,5 V, kann der Stromableiter aus Kupfer auf der Anodenseite oxidiert werden. Es gehen also Kupferionen im Elektrolyten in Lösung. Wird daraufhin versucht, die Zelle zu laden, so werden die Kupferionen reduziert und scheiden sich als Nadeln auf der Anodenoberfläche ab. Die so entstehenden Metallstrukturen können, analog der Lithiumdendrite, durch das Durchstoßen der Separatormembran einen Kurzschluss herbeiführen.<sup>[39]</sup>

Beide beschriebenen Phänomene erzeugen unkontrolliert Wärme und sorgen für ein Verdampfen des Flüssigelektrolyten, was durch den dadurch entstandenen Überdruck zu einem Aufblähen und im schlimmsten Fall zu einer Explosion der Zelle führt.<sup>[40]</sup> Die verwendeten hochentzündlichen organischen Verbindungen können beim Kontakt mit den hochreaktiven Aktivmaterialien zur Entzündung der Batterie führen. Eine unsachgemäß geladene oder entladene Zelle stellt somit erhebliches Sicherheitsrisiko dar.<sup>[41]</sup> Diese Gefahr kann durch moderne Regelungselektronik nahezu eliminiert werden und führt dazu, dass jeder moderne Lithiumionenakkumulator mit einem solchen System versehen werden muss.<sup>[39,42]</sup>

---

Neben den beschriebenen ungewünschten Reaktionen liegt in dem Wirkprinzip der Zelle eine weitere Problematik für die Konstruktion von langzeitstabilen Sekundärzellen begründet. Die Interkalation der Lithiumionen in den Graphitstrukturen beim Laden der Zelle geht mit einer Volumenzunahme des negativen Aktivmaterials einher.<sup>[43]</sup> Insbesondere Kompositanoden aus Silicium und Kohlenstoff zeigen dieses Phänomen.<sup>[44]</sup> Beim Entladen nimmt das Volumen des Aktivmaterials wieder ab und die Zelle schrumpft. Da dieser Prozess der Volumenzu- und abnahme unvermeidbar ist und an die Bewegung des menschlichen Brustkorbs erinnert, bezeichnet man dies als das „Atmen“ der Zelle.<sup>[43]</sup> Die Verkapselung der Batterie und die verwendeten Materialien müssen daher flexibel genug sein, um Verformungen, ausgelöst durch das Atmen der Zelle, standzuhalten hier ist Raum für Verbesserungen gegeben.

### 2.1.5. Aktuelle Forschung

Heutige Forschungsvorhaben befassen sich mit der Erhöhung der spezifischen Kapazität der Zelle, also der Menge an elektrischer Energie, die eine Zelle liefern kann. Hierbei soll vor Allem die Energiedichte erhöht werden, das heißt die Menge an elektrischem Strom, die eine Zelle bezogen auf ein bestimmtes Volumen bereitstellen kann. Dazu werden neben neuen Aktivmaterialien auch neue Verarbeitungs- und Formgebungsverfahren zur Herstellung neuer Elektrodengeometrien entwickelt. Insbesondere Verfahren zur Generierung hochporöser Elektrodenstrukturen sind dabei von großem Interesse, da diese eine höhere Oberfläche als reine *bulk*-Materialien aufweisen.<sup>[45]</sup> Hierbei wird sowohl auf die Generierung poröser Metallmischoxid-Kathoden wert gelegt, als auch die Erzeugung von höchstporösen Graphit- und Graphit/Silizium-Modifikationen für leistungsfähigere Anodenmaterialien in den Vordergrund gerückt. Außerdem soll die Entlade- und Ladegeschwindigkeit der Zellen, sowie deren Ladestabilität weiter optimiert werden, was direkt an die Performance des Elektrolyten gekoppelt ist. Somit entfällt ein großer Anteil der Forschung in dem Gebiet der Lithiumionenzellen auf die Entwicklung neuer und die Verbesserung bestehender Elektrolytsysteme.<sup>[46,47,48a,49,48b-d]</sup> Es werden die Aspekte gesteigerter Lithiumionenleitfähigkeit und des Eindämmens des Wachstums der Lithiumdendrite beleuchtet. Die Versuche zur Erhöhung der Lithiumleitfähigkeit basieren auf verschiedensten Konzepten, um eine Erhöhung der Beweglichkeit der Lithiumionen zu erreichen. Außerdem soll die Anzahl der Lithiumionen, die transportiert werden können (Lithiumtransferzahl), erhöht werden.<sup>[46,50]</sup> Bei der Reduktion des Wachstums von Lithiumdendriten werden verschiedene Konzepte angewendet. Da dies insbesondere bei Flüssigelektrolyten auftritt, die keine mechanische Barriere bilden, wird angenommen, dass durch ein vollständiges Bedecken der Graphitoberfläche der Anode mit festem Elektrolyt (Polymerelektrolytsysteme oder Keramiken) das Wachstum der Dendrite unterdrückt werden kann.<sup>[51,52]</sup>

Polymere Elektrolytsysteme bilden ein vielversprechendes Konzept zur Minimierung der Sicherheitsrisiken der aktuellen Batterietechnologie. Sie bieten die Möglichkeit, nur gezielt eine Sorte von Ionen zu transportieren und so den Tiefenentladeschutz zu verbessern<sup>[53]</sup>. Weiterhin eliminieren sie die Notwendigkeit für flüssige Bestandteile in der Batterie, was das Risiko für Explosionen und Auslaufen beim Überladen minimiert.<sup>[54]</sup> Außerdem können durch Einbringen von Flammenschutzmitteln oder selbstverlöschenden Polymeren in die Batterie das Risiko von Selbstentzündungen reduziert werden.<sup>[55-57,58,49]</sup>

### 2.1.6. Festkörperbatterien

Eine Batterie, in der keine flüssigen Komponenten vorhanden sind, wird als Festkörper- oder *all-solid-state*-Batterie bezeichnet und findet bis heute in Prototypenkonzepten Verwendung. Hierzu zählen Batterien sowohl mit polymer- als auch mit keramikbasierten Elektrolyten. Die grundsätzlichen Vorteile in diesem Batteriekonzept liegen in der Minimierung jeglicher Sicherheitsrisiken, die mit der Verwendung von flüssigen Elektrolyten einhergehen. Weiterhin soll die Energiedichte, also der Energiegehalt pro Volumeneinheit, maximiert und noch kompaktere Bauweisen realisiert werden.<sup>[16,59]</sup>

Die größte Herausforderung beim Design einer solchen Festkörperbatterie liegt in der Wahl eines geeigneten Festkörperelektrolyten. Grundsätzlich kann zwischen zwei Typen unterschieden werden, keramische Festkörperelektrolyte und polymere Elektrolytsysteme. Während Flüssigelektrolyte meist eine Lithiumionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur von  $\sigma \sim 10^{-2} \text{ S/cm}^{[21]}$  aufweisen, zeigen die meisten Polymerelektrolyte Leitfähigkeiten von lediglich  $\sigma \sim 10^{-5} \text{ S/cm}^{[16]}$ , wohingegen mit keramischen Lithiumionenleitern Leitfähigkeiten von bis zu  $\sigma \sim 10^{-3} \text{ S/cm}^{[60]}$  erreicht werden können. Jedoch zeigen keramische Elektrolyte im Vergleich zu polymeren Systemen schlechte mechanische Eigenschaften, und sie lassen sich nur schwer verarbeiten.

Für eine *all-solid-state* Batterie müssen alle Komponenten als möglichst dünne Schichten angeordnet werden. Vor allem für den Elektrolyten ist es von Vorteil, wenn die Schichtdicken möglichst gering sind, da die gesamte Ionenleitfähigkeit antiproportional zur Schichtdicke ist. Je dünner die Schicht, desto höher die Leitfähigkeit. Die Keramik muss somit als deckende dünne Schicht auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden werden, um eine möglichst hohe Leitung bei vollständiger Isolation der beiden Elektroden voneinander zu gewährleisten. Dies ist mit den heutigen Techniken zwar möglich, jedoch sind alle bis jetzt zur Verfügung stehenden keramischen Membranen spröde und daher anfällig für mechanische Beschädigung während der Fertigung und im späteren Gebrauch. Reißt eine solche Membran, kommt es zum Kurzschluss und die Batteriezelle ist irreparabel beschädigt. Aufgrund der vergleichsweise hohen Leitfähigkeiten wird die Weiterentwicklung keramischer Festkörperelektrolyte dennoch vorangetrieben und deren Eignung für auf anderen Ionen basierenden Batterietypen erforscht.<sup>[61]</sup>

Polymere Elektrolytsysteme sind im Gegensatz zu keramischen Elektrolyten flexibel, einfach als dünne Schichten zu verarbeiten und können daher in jede erdenkliche Bauform überführt werden. Ihre Flexibilität ermöglicht es ihnen, die Volumenveränderungen beim „Atmen“ der Zellen mitzutragen, ohne Fehlstellen zu bilden. Somit bilden polymere Festkörperelektrolyte ein vielversprechendes Forschungsfeld zur Verbesserung der Lithiumionenbatterietechnologie an sich und der *all-solid-state* Lithiumionenbatterie im Besonderen.<sup>[62a,47,62b,63]</sup>

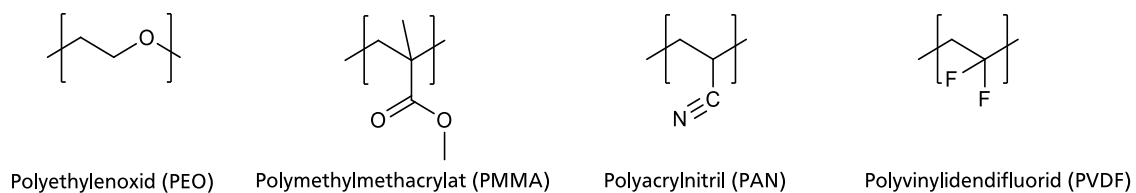
## 2.2. Grundlagen zu Polymer- und Polyelektrolyten

### 2.2.1. Aufbau von Polymerelektrolyten

Für den Einsatz in Festkörperbatterien können Elektrolyte verwendet werden, die auf polymeren Systemen basieren. Hierzu zählen sowohl Polymerelektrolyte als auch Polyelektrolyte.

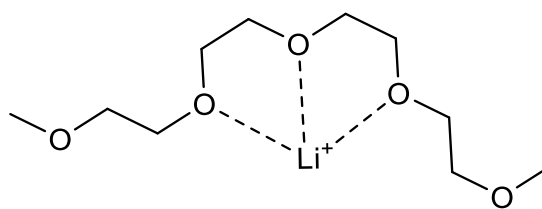
Als Polymerelektrolyte werden allgemein Elektrolytsysteme bezeichnet, die aus einer als festes Lösungsmittel agierenden polymeren Matrix in Kombination mit einem die zu leitenden Ionen tragenden, Salz bestehen.<sup>[54,18,16]</sup> Das einfachste und im Kontext der Lithiumionenbatterie relevanteste Beispiel hierfür ist das System aus Polyethylenoxid und Lithiumbis(trifluormethansulfonimid) (PEO/LiTFSI).<sup>[64]</sup> In diesem System solvatisieren die Etherfunktionen des Polyethylenoxids die Lithiumionen des Salzes und ermöglichen so eine Leitung dieser Ionen durch das *bulk*-Material.

Neben PEO können auch andere Polymere Lithiumionen solvatisieren, wie zum Beispiel Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyacrylnitril (PAN)<sup>[54]</sup> oder Polyvinylidendifluorid (PVDF)<sup>[65]</sup>. Die chemischen Strukturen der beschriebenen Polymere sind in **Abbildung 4** dargestellt.



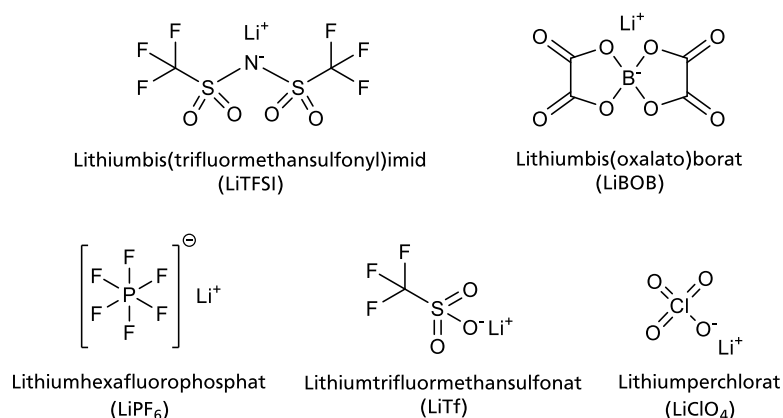
**Abbildung 4:** Chemische Strukturen der in Polymerelektrolyten als Matrix einsetzbaren Polymere. Aufgeführt sind Polyethylenoxid (PEO), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyacrylnitril (PAN) und Polyvinylidenfulorid (PVDF).

Es zeigt sich anhand dieser Beispiele, dass für die Solvatisierung und den Transport von Lithiumionen eine als Elektronendonator fungierende Einheit notwendig ist. Vorteilhaft sind weiterhin eine niedrige Glasübergangstemperatur, hohe Segmentmobilität und eine hohe Zersetzungstemperatur.<sup>[18]</sup> In den PMMA Systemen wird die Elektronendonorfunktion in den Sauerstoffatomen der Estereinheit wiedergefunden, im PAN ist sie im Stickstoff der Nitrilgruppe verankert und im PVDF kommt sie durch die hohe Elektronegativität des Fluors im Vergleich zum Kohlenstoff zustande. Jedoch zeigen all diese Systeme im trockenen Zustand eine geringere Leitfähigkeit als das PEO-System. Hier besteht eine scheinbar erleichterte Diffusion der Lithiumionen durch die Etherfunktionen. Dies lässt sich darin begründen, dass die Etherfunktionen schwächer polarisierte Sauerstoffatome beinhalten als z.B. Estereinheiten. Dies ermöglicht eine erhöhte Beweglichkeit der Ionen. Die Solvatisierung erfolgt dementsprechend nicht allein durch die hohe Lewis-Acidität der Sauerstoffionen, sondern auch aufgrund der Koordination des Lithiums durch drei benachbarte Sauerstoffatome.<sup>[66,67]</sup> Diese Koordination ist in **Abbildung 5** dargestellt.



**Abbildung 5:** Koordination von Lithiumionen in PEO, vereinfachte schematische Darstellung anhand eines Dimethoxytetraethylglykol. Ein Lithiumion wird im Mittel von drei Sauerstoffatomen komplexiert.<sup>[67]</sup>

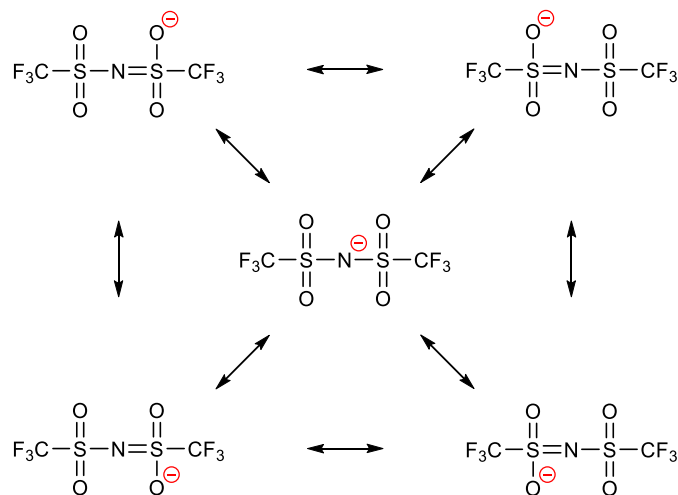
Die Anforderung an das Salz ist, im Gegensatz zum Polymer, eine schwache Bindung des Lithiumions an das Anion, um eine größtmögliche Dissoziation des Salzes beim Lösen im Polymer zu gewährleisten. Dies wird nach dem *Hard and Soft Acids and Bases* (HSAB) Konzept derart beschrieben, dass das Anion eine weiche Lewis-Säure sein muss, da das Lithiumion selbst eine harte Lewis-Base darstellt. So ist gesichert, dass alle Valenzelektronen im Salz am Anion lokalisiert werden und das Kation somit eine möglichst schwach abgeschirmte positive Ladung trägt.<sup>[21]</sup> Dies lässt sich dadurch realisieren, dass Anionen gewählt werden, die selbst eine stark delokalisierte Ladung aufweisen. Eine der ersten auf der Basis dieses Konzeptes ausgewählten Substanzen stellt das Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ) dar. Es zeichnet sich durch eine delokalisierte negative Ladung aus, die keinem der Fluoratome allein zugeordnet werden kann. Sie ist vielmehr auf alle Fluoratome verteilt. Die hohe Elektronegativität der Fluoratome sorgt aber gleichzeitig dafür, dass die Ladung nur an den Fluoratomen selbst zu finden ist und nicht auf das Lithiumion verlagert werden kann. Es entsteht ein System mit einem stark entschirmten Lithiumion, das besonders leicht von den Funktionalitäten der Polymere solvatisiert werden kann.<sup>[34,21]</sup> Weiterhin sollen die Salze stabil gegenüber den Elektrodenmaterialien und den Stromableitern sein, auch dann wenn durch die Zellreaktionen eine elektrische Spannung anliegt.<sup>[68]</sup> Auf Basis dieses Konzeptes wurden in den vergangenen Jahren verschiedenste Lithiumsalze auf ihre Eignung als Leitsalz in lithiumleitenden, polymeren Elektrolyten hin getestet. Einige Beispiele sind in folgender **Abbildung 6** dargestellt.



**Abbildung 6:** Chemische Strukturen verschiedener Leitsalze. Beispielfhaft sind Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid (LiTFSI), Lithiumbis(oxalato)borat (LiBOB), Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ), Lithiumtrifluormethansulfonat (LiTf) und Lithiumperchlorat ( $\text{LiClO}_4$ ) aufgeführt.<sup>[68,33]</sup>



Alle hier aufgeführten Salze zeichnen sich durch eine möglichst starke Delokalisierung der Elektronen aus. Dies führt dazu, dass die negative Ladung stabilisiert wird. In Salzen wie dem LiTFSI oder dem LiTf kann die besonders elektronenziehende Trifluormethyl-Gruppe zusätzlich Elektronendichte vom Atom, das die negative Ladung trägt, entfernt werden. Dadurch wird das Lithiumgegenion schwächer an das Anion gebunden. Die beschriebene Delokalisierung der Elektronendichte ist am Beispiel des LiTFSI in **Schema 2** dargestellt.<sup>[21]</sup>



**Schema 2:** Darstellung der Delokalisierung der Elektronendichte im Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid (LiTFSI) anhand mesomerer Grenzformeln. In Anlehnung an die Literatur.<sup>[21]</sup>

Extensive Analysen der Leitfähigkeit von Systemen bestehend aus PEO und verschiedensten Leitsalzen zeigten, dass mit Lithiumbis(trifluorsulfonyl)imid die höchsten bisher gemessenen Lithiumionenleitfähigkeiten erreicht werden konnten.<sup>[69]</sup> Jedoch zeigte sich auch, dass die Konzentration des Leitsalzes im System einen Einfluss auf die Leitfähigkeit hat. Es konnte sogar nachgewiesen werden, dass es einen idealen Bereich der Konzentration gibt, außerhalb dessen die Leitfähigkeit stark reduziert ist. Es stellte sich heraus, dass eine Korrelation von Lithiumionenanzahl und Anzahl der verfügbaren Sauerstoffatome des PEO besteht. Das heißt, überschreitet die Lithiumionenzahl ein Verhältnis von einem Ion bezogen auf vier Sauerstoffatome (1:4;  $\text{Li}^+:\text{O}$ ) beziehungsweise unterschreitet die Konzentration ein Verhältnis von einem Ion zu acht Sauerstoffatomen (1:8;  $\text{Li}^+:\text{O}$ ), dann sinkt die Ionenleitfähigkeit erheblich.<sup>[70,71]</sup>

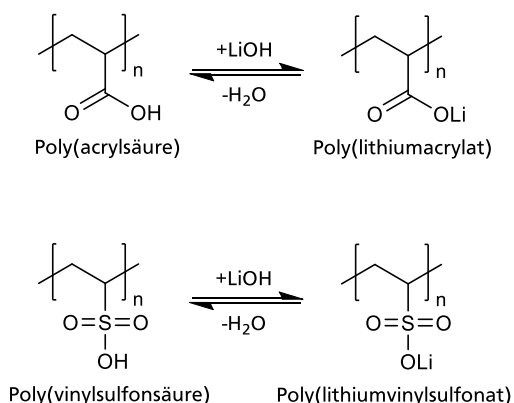
### 2.2.2. Der Begriff Polyelektrolyt

Bevor eine Definition für den Begriff Polyelektrolyt getroffen werden kann, muss zunächst eine Einordnung von Ionen im Kontext der Polymere erfolgen.

Ein Makromolekül, also ein großes Molekül, welches eine einzige Ladung trägt, wird als **Makroion** bezeichnet. Beispiele hierfür wären Makroanionen wie sie als wachsende Ketten bei der anionischen Polymerisation auftreten. Besitzt ein Makromolekül nun zwei Ionen pro Molekül, wird es als Makrodikation oder Makrodianion bezeichnet. Die Bezeichnung als Polyanionen oder Polykationen ist jedoch nicht gebräuchlich, da sich die Vorsilbe Poly- in diesem Kontext auf die Anzahl der Ionen am Makromolekül bezieht.



Als **Polyelektrolyte** werden Polymere bezeichnet, die viele ionische Gruppen pro Molekül tragen und wasserlöslich sind. Sie werden eingeteilt in Polysäuren, Polybasen und Polysalze. Wobei die Begriffe **Polysäure** und **Polysalze** miteinander verknüpft sind. Ein Polysalz entsteht dann, wenn eine Polysäure durch geeignete Deprotonierungsagenzien zum Salz umgesetzt wird. In **Schema 3** sind Beispiele für Polysäuren und ihre korrespondierenden Polysalze aufgeführt.



**Schema 3:** Schematische Darstellung der Umsetzung von Polysäuren zu Polysalzen durch Deprotonierung mit Lithiumhydroxid.

**Polybasen** besitzen die Fähigkeit, durch Aufnahme von Protonen oder auch Methylkationen, der sogenannten Quarternierung, Polykationen auszubilden. Demgegenüber stehen die **Ionene**, bei denen die positive Ladung Bestandteil der Grundbausteine ist.

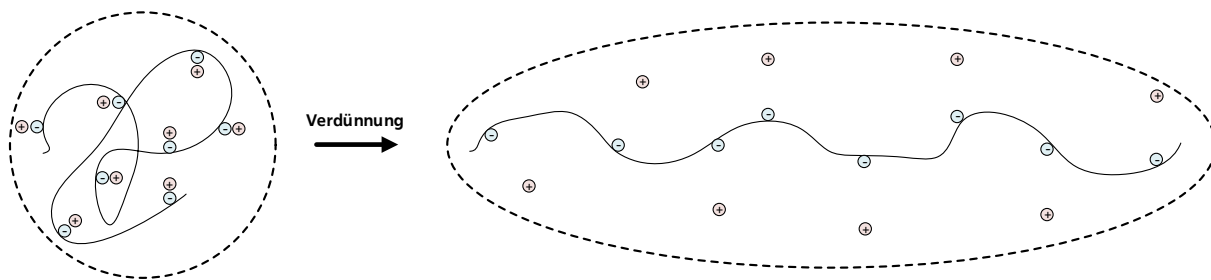
Mischungen aus Polysäuren und Polybasen werden als **Polyelektrolyt-Komplexe** bezeichnet, wohingegen Makromoleküle, die beide Ladungen an einem Polymermolekül tragen als **Polyampholyte** bezeichnet werden.

Abschließend sind noch die sogenannten **Ionomere** zu nennen. Bei Ihnen handelt es sich um teilweise oder vollständig neutralisierte wasserunlösliche Copolymere von neutralen Monomeren mit säuregruppenhaltigen Monomeren.<sup>[72,73]</sup>

### 2.2.3. Polyelektrolyteffekt

Der Polyelektrolyteffekt ist ein Phänomen, der bei stark verdünnten Lösungen von Polyelektrolyten beobachtet werden kann. Bei der Durchführung eines viskosimetrischen Experiments mit einem Polyelektrolyten, das heißt der Messung der Viskosität der Polymerlösung bei steigender Verdünnung, kann ein extremer Viskositätsanstieg bei hohen Verdünnungen beobachtet werden. Dieser Zusammenhang kann einer starken Abnahme der intermakromolekularen elektrostatischen Wechselwirkungen zu Gunsten einer Zunahme der intramakromolekularen elektrostatischen Wechselwirkungen zugeschrieben werden.<sup>[74]</sup> Das bedeutet, dass bei abnehmender Verdünnung kaum noch Interaktionen zwischen den Makromolekülen stattfinden. Dadurch gewinnt die elektrostatische Wechselwirkung der geladenen Kette eines Makromoleküls und der in der Nähe orientierten niedermolekularen

Gegenionen an Relevanz. Weiterhin wird bei zunehmender Verdünnung die Konzentration der Gegenionen reduziert und die verbleibenden Ionen werden so aufgrund des Ladungsausgleichs stärker an das Makromolekül gebunden. Wird noch weiter verdünnt, versuchen die Gegenionen aufgrund der elektrostatischen Abstoßung einen möglichst großen Abstand zueinander einzunehmen. Das polyionische Kettenmolekül muss folglich, um den Ladungsausgleich zu garantieren, ebenfalls von der geknäulten Form in eine gestreckte Form übergehen, um einen maximalen Abstand der gleichgesinnten Ladungen zu erreichen. Das effektive hydrodynamische Volumen der Kette nimmt zum einen aufgrund der Streckung der Kette und zum anderen durch die von der Ionenwolke immobilisierten Solvathülle extrem zu. Dies geht mit einem Anstieg der Viskosität einher. Diese Interpretation lässt sich dadurch bestätigen, dass die Viskosität einer verdünnten Polyelektrolytlösung bei Zugabe von niedermolekularen Salzen schlagartig abnimmt. Nach Zugabe des Salzes kann die Kette den Ladungsausgleich auch in der thermodynamisch bevorzugten Form eines Knäuels bewerkstelligen. Somit schrumpft das hydrodynamische Volumen der Kette und die Viskosität sinkt.<sup>[75,76]</sup> Der beschriebene Polyelektrolyteffekt ist in **Schema 4** dargestellt.



**Schema 4:** Schematische Darstellung des Polyelektrolyteffekts. Links ist ein Polyanionknäuel bei moderater Verdünnung dargestellt, hier liegen die Kationen lokalisiert in der Nähe der Anionen am Backbone vor. Rechts ist die gestreckte Polymerkette desselben Polyanions bei hoher Verdünnung dargestellt, die Kationen nehmen einen erhöhten Abstand zur Polymerkette ein und immobilisieren dabei Solvatmoleküle. Dieser Effekt ist durch die gestrichelte Linien dargestellten hydrodynamischen Radien verbildlicht.<sup>[77]</sup>

Ohne Salzzusatz und bei weiterer Verdünnung der wässrigen Polymerlösung kann ein sprunghaftes Abfallen der Viskosität hin zu den für ungeladene Polymere realistischen Werten beobachtet werden. Dies wird der Tatsache zugeschrieben, dass bei ausreichender Verdünnung die durch die Eigendissoziation des Wassers zur Verfügung stehenden Ionen genügen, um den Ladungsausgleich zu bewerkstelligen. Dadurch kommt es zu einem Kollabieren des zuvor aufgeweiteten hydrodynamischen Volumens der Polymerknäule, wodurch die Viskosität der Lösung wieder abfällt.<sup>[74]</sup>

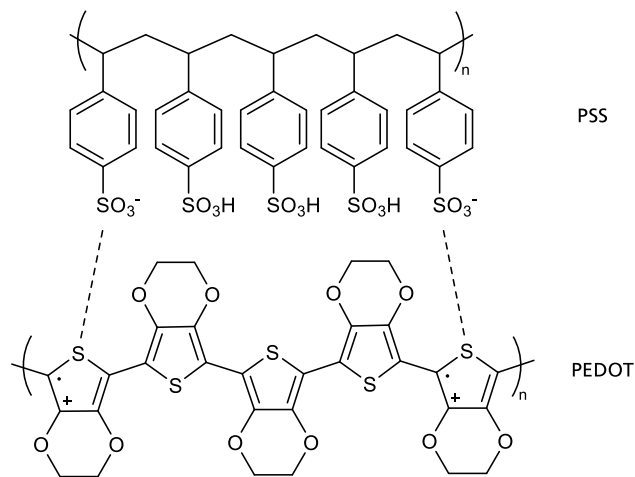
Es zeigt sich, dass Polyelektrolyte ein gänzlich anderes Verhalten zeigen, als ähnlich gestaltete niedermolekulare Substanzen. Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen ionischen Gruppen verschwinden auch bei großer Verdünnung nicht, so wie es von niedermolekularen Substanzen bekannt ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die niedermolekularen Ionen bei ausreichender Verdünnung Abstände einnehmen können, die größer als der Debye-Radius des Polymers sind. Bei ionischen Gruppen, die auf einem Polymerrückgrat verankert sind, ist der maximale Abstand begrenzt und so werden auch bei niedrigen Konzentrationen die gleichgesinnten Ladungen miteinander interagieren.<sup>[75,77]</sup>

## 2.2.4. Anwendungen von Polyelektrolyten

Die Anwendungsbereiche für Polyelektrolyte sind vielfältig. Von Biomedizin<sup>[78]</sup> über Optoelektronik<sup>[79]</sup> und Energiespeicher<sup>[63]</sup> bis hin zu Anwendungen im Haushalt<sup>[73,80]</sup>, Polyelektrolyte kommen in all diesen Bereichen zum Einsatz. Grundsätzlich werden dabei die besonderen Eigenschaften, die die hochgeladenen Kettenmoleküle aufgrund ihrer besonderen elektrostatischen Wechselwirkungen oder Lösungseigenschaften mit sich bringen, ausgenutzt.

In der Biomedizin können Polyelektrolyte beispielsweise zur Verkapselung von Wirkstoffen oder Markersubstanzen verwendet werden. Hierbei können die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen anionischen und kationischen Polyelektrolyten genutzt werden, um Mehrschichtsysteme zu generieren. Dabei ist es möglich, die so generierten Kapseln responsiv gegenüber speziellen Molekülen oder pH-Werten zu gestalten, sodass diese bei Kontakt das verkapselte Material freigeben.<sup>[81]</sup>

In der Optoelektronik wird sich die spezielle elektronische Struktur der Polyelektrolyte zu Nutze gemacht. Insbesondere bei Anwendungen für Solarzellen werden Polyelektrolytesysteme, wie zum Beispiel Poly(3,4-ethyldioxythiophene) / Poly(styrolsulfonat) (PEDOT/PSS), bereits als Lochleiter kommerziell verwendet. Ausgenutzt wird hierbei, dass das anionische PSS in der Lage ist, die durch die chemische Dotierung des PEDOT entstehende positive Ladung durch Ausbildung eines Polyelektrolytkomplexes (siehe **Abbildung 7**) zu stabilisieren.<sup>[82]</sup> Werden beispielsweise die ionisierbaren Gruppen auf einem konjugierten *Polymerbackbone* verankert, können selbstdotierende Polymere generiert werden, die verbesserte elektronische oder Lochleitungseigenschaften aufweisen.<sup>[83]</sup>



**Abbildung 7:** Darstellung der Stabilisierung des dotierten PEDOT durch die anionischen Gruppen des PSS. Bei der Dotierung des PEDOT entstehen lokal Radikale und kationische Ladungen am Thiophen-Ring.

Neben den Spezialanwendungen finden Polyelektrolyte am häufigsten Anwendung als sogenannte Superabsorber in bspw. Babywindeln<sup>[84]</sup> oder als Tensid in Wasch- und Antikalkmitteln.<sup>[80,85]</sup> Hier stehen die besonderen Adsorptionseigenschaften der Polyelektrolyte im Vordergrund, die dafür verwendet werden können, Oberflächen zu passivieren oder Festkörper durch Veränderung der Oberflächenladung verträglicher mit bestimmten Medien zu machen.

---

Das im Kontext dieser Arbeit aber wichtigste Anwendungsgebiet für Polyelektrolyte ist deren Einsatz in Energiespeichern. Hierbei können die Polyelektrolyte an den Elektroden oder in den Separator/Elektrolytsystemen verwendet werden. An den Elektroden können sie die ionische und/oder elektrische Leitfähigkeit der Elektrode verbessern<sup>[86]</sup> oder aber als Ummantelung dienen, um Abbauprozesse durch die korrosiven Bedingungen zu minimieren.<sup>[87]</sup> Insbesondere die Anwendung als Elektrolyt oder Elektrolytzusatz ist hier zu nennen. Es wurde untersucht, ob sich durch die besonderen Eigenschaften Elektrolytsysteme erzeugen lassen, die die Lithiumdendritbildung reduzieren<sup>[52,63,88,55,51]</sup> oder eine erhöhte Lithiumionenleitfähigkeit zeigen.<sup>[89]</sup>

### 2.2.5. Ionenleitung in Polymeren

Nachdem nun die Klassifizierung der verschiedenen geladenen Polymersysteme dargestellt wurde, soll folgend auf die Leitungsprozesse, die zu einem Ionentransport in Polymeren beitragen, eingegangen werden.

Bis heute ist die Aufklärung der Phänomene, die zum Ionentransport in Polymeren führen, Teil der Forschung und nicht vollends verstanden. Grundsätzlich wird von zwei Beiträgen zur Ionenleitung ausgegangen, der Brown'schen Molekularbewegung der niedermolekularen Ionen und den sogenannten *Hopping*- (engl. für Springen) Prozessen. Hierbei „springen“ die Ionen von einer Kette zur anderen.<sup>[90,91]</sup>

Bei solchen Vorgängen wird grundsätzlich vorausgesetzt, dass die Eigendiffusion der Polymermoleküle aufgrund deren hoher Molmassen im Vergleich zu den zu leitenden Ionen zu vernachlässigen ist. Gleichzeitig müssen Polymere oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur als ein dynamisches Netzwerk an sich bewegendenden Ketten verstanden werden. Dies bedeutet, dass die Lage des Massenschwerpunkts einer Kette konstant ist, die einzelnen Kettensegmente aber dynamische Bewegungen vollziehen. Diese Annahmen können in sogenannte *dynamic-disorder-hopping* Modelle eingearbeitet werden und zur Beschreibung der Leitung der Ionen dienen.<sup>[91]</sup> Ein solches Modell stellt das *dynamic-bond-percolation* (DBP) Modell dar.<sup>[90,92]</sup> Diesem Modell liegen vier weitere Annahmen zugrunde:

1. Der Transport der Ionen erfolgt in Materialien hoher Dichte, wie Polymeren oder Flüssigkeiten, und der Transport erfolgt nur dann, wenn ein Transportweg frei ist.
2. In polymeren Materialien bestehen lokale Energieminima, in denen sich die Ionen befinden.
3. Die Bewegung erfolgt zwischen diesen Energieminima, und der Transportprozess kann auf zwei Zeitskalen beschrieben werden. Die erste kürzere entspricht der Zeit, die für einen Sprungprozess benötigt wird. Die zweite ist die Zeitskala auf der sich die molekulardynamischen Prozesse abspielen, also die durchschnittliche Zeit, die benötigt wird, um durch die Kettenbewegung die Umgebung des Ions zu verändern.
4. Die Zeitspanne, die als Detektionsintervall für ein Experiment gewählt wird, ist mindestens so groß wie die Zeit, die für einen „Sprung“ benötigt wird.

---

Werden diese Annahmen getroffen, so lässt sich die Leitung im Polymer als ein Zusammenspiel zwischen Sprungprozessen und Kettenbewegungen ansehen.<sup>[93]</sup> Ein Verständnis der Mechanismen kann durch Anwendung von auf Molekulardynamik (MD) basierenden Modellen erreicht werden. Diese Modelle fügen einen dritten elementaren Schritt hinzu:<sup>[94,95]</sup>

1. Die Ionen wandern entlang der Kette (engl. *intrachain motion*)
2. Die Ionen wandern zusammen mit den Ketten, die Kette dient als „Fahrzeug“ (engl. *segmental motion*)
3. Die Ionen springen von Kette zu Kette (engl. *interchain motion*)

Es konnte für das PEO/LiTFSI-System nachgewiesen werden, dass alle drei Prozesse für eine schnelle Diffusion im Polymer relevant sind. Außerdem werden die durch die *Hopping*-Prozesse entstehenden Ionenfehlstellen im Polymer im Anschluss an den Sprung durch den Ionentransport via Relaxation der Kette wieder ausgeglichen. Dies gilt in Polymerelektrolytsystemen sowohl für die Kationen, als auch für die Anionen.<sup>[94]</sup>

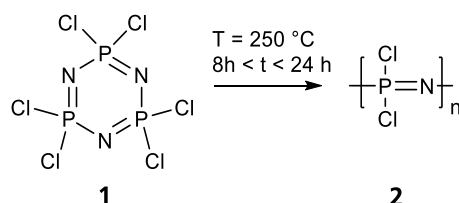
Zur heutigen Zeit lassen sich die Ionentransportprozesse in Polyelektrolyt- und Polymerelektrolytsystemen soweit erklären, dass die Ionen entlang der Kette und mit der Kette wandern können. Die Polymerketten fungieren somit als „Straße“ und als „Fahrzeug“. Außerdem sind die Ionen in der Lage, von einem lokalen Energieminimum an der einen Kette zu einem lokalen Energieminimum einer anderen Kette zu „Springen“. Findet so ein Sprung statt, werden die entstandenen energetischen Fehlstellen durch Relaxationsprozesse der Ketten ausgeglichen, wobei Polymerelektrolytsysteme einen Nachteil gegenüber Polyelektrolytsystemen aufweisen. Während in Polyelektrolytsystemen die ionischen Gruppen kovalent an die Polymermatrix angebunden sind, wird der Ladungsausgleich in den Polymerelektrolytsystemen durch die zuvor beschriebenen weichen Anionen bewerkstelligt. Nach der Dissoziation des Salzes ergeben sich somit zwei mobile ionische Spezies, die durch das Material wandern können. Migrieren die Ionen nun aufgrund ihrer entgegengesetzten Ladung zu entgegengesetzten Elektroden, führt dies zu einer Polarisierung des Materials. Das hierdurch entstehende elektrische Feld wirkt als zusätzlicher Widerstand für die Ionen und verringert intrinsisch die Ionenleitfähigkeit des Festkörperelektrolyten.<sup>[96]</sup>

Für ausgewählte Polymersysteme können noch weitere Effekte Einfluss auf die Ionenleitung nehmen. Die Funktion der Ketten als „Straße“ oder „Fahrzeug“ kann dann sowohl negativ wie positiv beeinflusst werden. Als Beispiel für eine Polymerklasse, bei der die Ionenleitung entlang der Ketten bevorzugt ist, stellen die Polyphosphazene dar. Sie weisen aufgrund ihres aus alternierenden Phosphor- und Stickstoffatomen aufgebauten *Backbones* eine besondere Affinität zu Kationen auf, was schon frühzeitig eine erhöhte Kationenleitfähigkeit vermuten ließ. Daher soll diese Polymerklasse im Folgenden genauer beschrieben werden.

## 2.3. Polyphosphazene

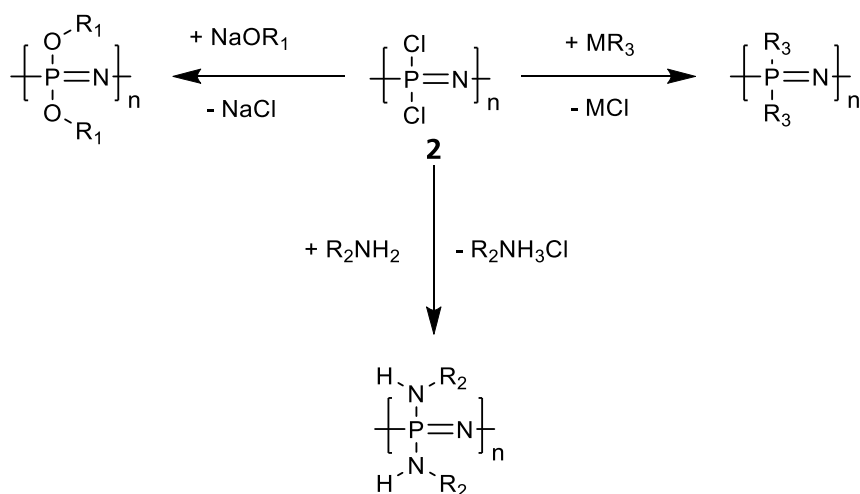
### 2.3.1. Synthesestrategien

Polyphosphazene sind Polymere mit einem Rückgrat aus alternierenden Phosphor- und Stickstoffeinheiten, an deren Phosphoratomen zwei organische oder anorganische Seitengruppen angebracht sind. Die erste Entdeckung geht auf die 1890er Jahre zurück, in denen H. N. STOKES berichtete, dass beim Erhitzen von Hexachlorcyclotriphosphazen (HCP;  $(\text{NPCl}_2)_3$ ) über  $250\text{ }^\circ\text{C}$  ein gummiartiges Material erhalten werden kann, das er als anorganischen Gummi bezeichnete (vgl. **Abbildung 8**).<sup>[30]</sup> Es wurde beobachtet, dass das Material hydrolyselabil ist und lediglich quellbar in organischen Lösungsmitteln zu sein schien. Da aber eine weitere Verarbeitbarkeit des Materials zunächst als unrealistisch galt, gelang erst Mitte der 1960er Jahre ein neuer Schritt hin zur Nutzbarkeit.<sup>[97]</sup>



**Abbildung 8:** Darstellung von Polydichlorophosphazen **2** aus Hexachlorcyclotriphosphazen **1**. Die Reaktion erfolgt in evakuierten Glasgeräten bei  $250\text{ }^\circ\text{C}$  bei einer Reaktionsdauer zwischen 8 und 24 Stunden.

H. R. ALLCOCK postulierte, dass es sich bei dem zuvor entdeckten Stoff um ein hochvernetztes Polymer handeln musste. Um es nutzbar zu machen, mussten die Quervernetzungsreaktionen unterbunden werden und die hydrolytisch instabilen P-Cl Bindungen durch geeignete Reaktionen zu stabilen Bindungen umgesetzt werden. So gelang es durch Umsetzung der P-Cl Bindung mit Alkoholaten, Aminen und vereinzelt Organometallspezies stabile Polymere zu erhalten.<sup>[98–100]</sup> Die Möglichkeiten zur Substitution der Chloratome sind in **Schema 5** dargestellt.

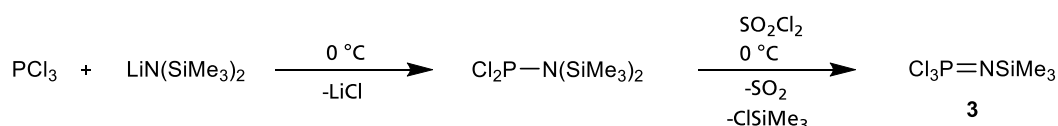


**Schema 5:** Darstellung der verschiedenen Substitutionsmöglichkeiten des PDCP. Die Substitution der Chloratome kann durch Alkoholate, primäre und Sekundäre Amine und ausgesuchte Metallorganyle erfolgen. Hierbei ist auch das Einbringen zweier verschiedener Substituenten an ein Polymer möglich. Bei allen drei Substitutionsvorgängen fällt ein im Lösungsmittel möglichst unlösliches Salz aus. Dies stellt die Triebkraft der Reaktion dar.<sup>[101]</sup>

Um ein stabiles, verarbeitbares Material zu erhalten, mussten zunächst aus den vernetzten Polymerproben die unvernetzten Anteile extrahiert werden, da eine Kontrolle der Polymerisation zu diesem Zeitpunkt unmöglich war. Bis heute ist für die Synthese von größtenteils unvernetztem Precursorpolymer Polydichlorophosphazen (PDCP) eine genaue Temperaturregelung, genaue Kenntnisse der Reaktionsführung und hohe Reinheit der Chemikalien und der verwendeten Glasgeräte notwendig. Außerdem sind lange Polymerisationszeiten von bis zu 24 h unabdingbar. Sind diese Voraussetzungen erfüllt, können heute hochmolekulare Polymere mit ungefähr 15.000 Wiederholungseinheiten generiert werden.<sup>[102]</sup>

Eine Vereinfachung der empfindlichen Reaktionsführung konnte durch Zugabe von ausgesuchten katalytisch aktiven Substanzen ermöglicht werden. Unter dem Einfluss von Lewis-Säuren wie  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{BCl}_3$  lässt sich nicht nur die Reaktionszeit verkürzen und die Reaktionstemperatur herabsenken, sondern es reduziert sich auch das Risiko einer Quervernetzung des Produktes. Jedoch sind auf diesem Weg bis heute nur Polymere mit ungefähr 3000 Wiederholungseinheiten zugänglich.<sup>[103,104]</sup>

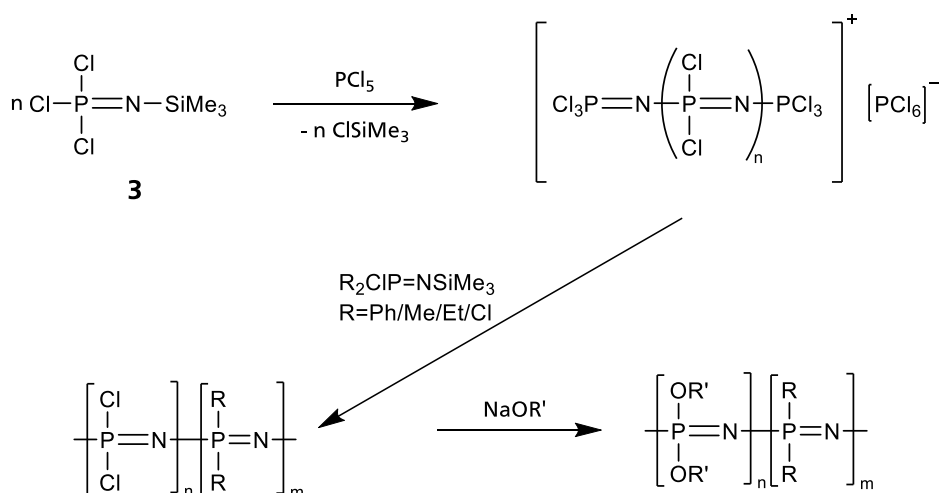
Eine alternative Methode zur Synthese des Precursorpolymers PDCP stellt die Phosphorpentoxid initiierte kationische Polymerisation von Trimethylsilyltrichlorphosphoranimin ( $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PCl}_3$ ) dar.<sup>[105]</sup> Mit diesem Verfahren ist es möglich, bei Raumtemperatur Polymere mit ungefähr 1000 Wiederholungseinheiten zu synthetisieren. Die kationische Polymerisation bedingt aber eine aufwendige Synthese des instabilen Monomers  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PCl}_3$ . Die Syntheseschritte, ausgehend von Phosphorylchlorid ( $\text{PCl}_3$ ) und Lithium-bis(trimethylsilyl)amid ( $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ ), sind in **Schema 6** dargestellt.



**Schema 6:** Syntheschema des Phosphoranimin-Monomers für die kationische Polymerisation zum Polydichlorophosphazen. Zunächst wird das Edukt Lithium-bis(trimethylsilyl)amid mit Phosphorylchlorid zum Zwischenprodukt umgesetzt. Dieses wird dann durch Zugabe von Sulforylchlorid ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) zum Phosphoranimin **3** oxidiert.<sup>[106]</sup>

Darüber hinaus sind die Schritte der Synthese des Monomers und die eigentliche Polymerisation luftempfindlich und müssen in hochreinen Lösungsmitteln und unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden.<sup>[107]</sup> Werden diese Bedingungen eingehalten, so ist mit dieser Strategie nicht nur die kontrollierte Polymerisation des PDCP, sondern auch die Synthese von Blockcopolymeren bestehend aus Polyphosphazenen mit verschiedenen Substituenten möglich.<sup>[108,109]</sup>





**Schema 7:** Reaktionsschema der Phosphorpentachlorid ( $\text{PCl}_5$ ) initiierten kationischen Polymerisation des Phosphoranimins  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$  **3**. Das Monomer wird durch Zugabe von  $\text{PCl}_5$  initiiert und startet das kationische Kettenwachstum. Nachdem alles Monomer verbraucht wurde, kann erneut Monomer zugegeben werden. Wird als zweites Monomer ein mit aliphatischen oder aromatischen Substituenten versehenes Monomer verwendet entsteht ein Blockcopolymer. Anschließend kann die Substitution der Chloratome analog der Homopolymere mit Alkoholaten, primären oder sekundären Aminen oder ausgesuchten Metallorganen erfolgen.<sup>[108]</sup>

Da es sich bei der kationischen Polymerisation des Phosphoranimins **3** um eine kontrollierte Polymerisationsmethode handelt, ist es möglich, Polyphosphazenenblockcopolymere herzustellen. Hierzu kann, wie in **Schema 7** dargestellt, nach der vollständigen Polymerisation des Phosphoranimins **3** ein zweites bereits substituiertes Phosphoraniminmonomer zugegeben werden. Nach Substitution der Chloratome kann ein Blockcopolymer aus zwei unterschiedlichen Polyphosphazenenblöcken erhalten werden.

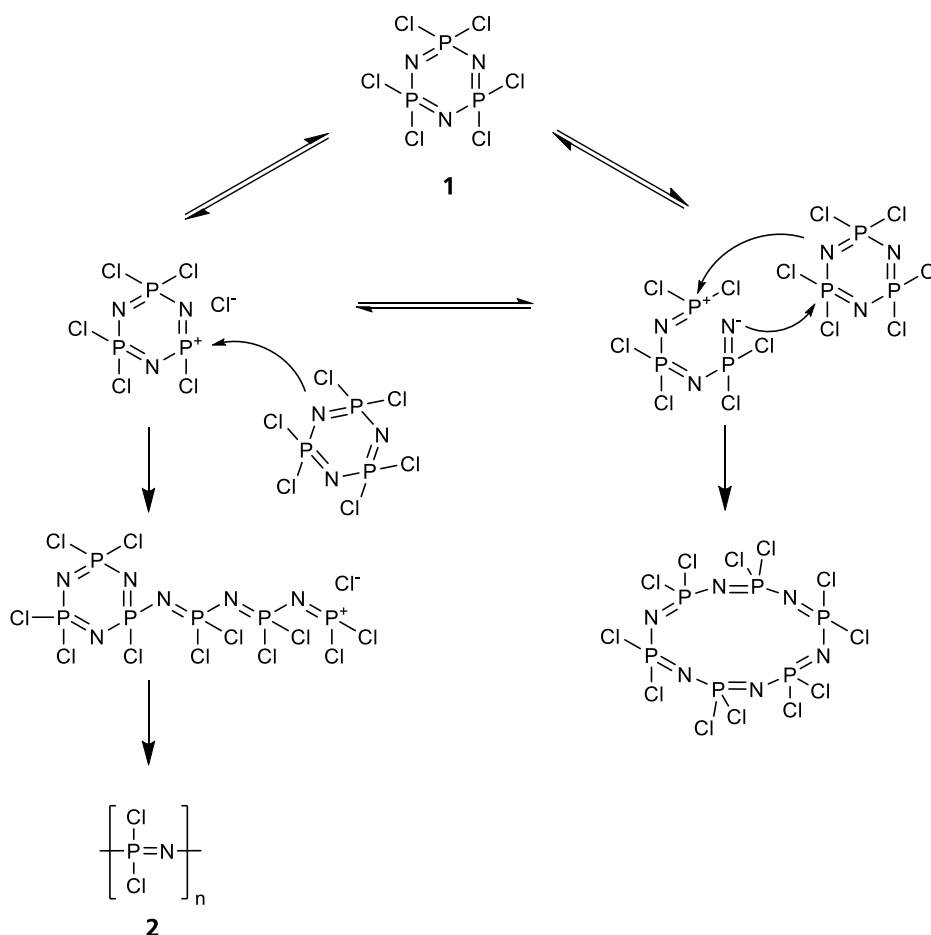
Weiterhin war es möglich Polyphosphazene mit „klassischen“ Polymeren in Blockcopolymeren zu vereinen. Dazu konnten Makroinitiatoren zur Initiierung des Monomers verwendet<sup>[110]</sup> oder auch neue Kombinationen zweier kontrollierter Polymerisationsmethoden angestrebt werden. Beispielsweise konnte die anionische Polymerisation mit der kationischen Polymerisation des PDCP **2** verbunden werden, indem mittels Anionik ein endfunktionalisierter Makroinitiator synthetisiert wurde, der in der Lage ist, die kationische Polymerisation zu initiieren. Anhand dieses Ansatzes gelang es MANNERS et al., Blockcopolymere aus Polyferrocenylsilan und Polyphosphazenen (PFS-*b*-PP) herzustellen.<sup>[111]</sup> Alternativ zur Endfunktionalisierung des Anions war es auch möglich, durch die Synthese eines funktionalisierten Initiators für die anionische Polymerisation die für die Initiierung des Monomers **3** notwendige Funktionalität an den Anfang der Kette zu setzen und so ebenfalls einen Makroinitiator zu generieren. Hiermit gelang es SOTO et al. Polyphosphazenen mit Poly(2-vinylpyridin) in einem Blockcopolymer (PP-*b*-P2VP) zu vereinen.<sup>[112]</sup>



### 2.3.2. Mechanismus der thermischen Polymerisation von HCP

Bis heute konnte der genaue Mechanismus der thermischen Polymerisation von HCP nicht vollends aufgeklärt werden. Es wurden jedoch im Laufe der Zeit sowohl ein radikalischer als auch ein ionischer Mechanismus postuliert. Unter Verwendung von Elektronenspinresonanz (ESR)-Spektroskopie war es jedoch nicht möglich Radikale nachzuweisen. Dagegen zeigten Messungen der Leitfähigkeit der Monomerschmelze beim Überschreiten der 250 °C einen sprunghaften Anstieg ebendieser. Anhand dessen postulierten ALLCOCK et. al. einen ionischen Mechanismus.<sup>[113]</sup>

Eingeleitet von der heterolytischen Spaltung einer P-Cl-Bindung wird eine kationische Ringspezies generiert. Diese reagiert unter Ringöffnung mit einem Stickstoffatom einer zweiten Monomereinheit, wodurch diese letztlich ein Phosphorkation am Ende trägt. Dieses Phosphorkation bedingt die Propagation des Polymerisationsprozesses. Der Mechanismus ist in **Schema 8** dargestellt.



**Schema 8:** Mechanismus der thermischen Polymerisation von HCP. Zunächst erfolgt eine heterolytische Bindungsspaltung einer P-Cl-Bindung. Das entstandene Phosphorkation wird anschließend von dem freien Elektronenpaar eines der Stickstoffatome eines HCP-Moleküls angegriffen. Dieser Angriff erfolgt unter Ringöffnung des angreifenden Rings und führt so zur Polymerisation des HCP. Außerdem kann nach der Dissoziation eine Ringerweiterung durch Addition zweier HCP-Moleküle erfolgen.<sup>[114]</sup>

---

Dass die Abstraktion eines Halogenatoms am Phosphor den einleitenden Schritt darstellt, wurde durch Variation der Phosphorsubstituenten überprüft. Messungen der Temperatur, die nötig war, um bei gleicher Zeit die gleiche Menge Polymer zu erhalten, zeigten eine Abhängigkeit vom Halogenatom. Die gemessene Temperatur nahm mit zunehmender Periode ( $F > Cl > Br$ ) des Halogenatoms ab.<sup>[114]</sup> Weiterhin wurde deutlich, dass für das chloresubstituierte Trimer eine Polymerisation erst ab 250 °C im für eine Anwendung relevanten Maß stattfindet. Oberhalb von 300 °C fand hauptsächlich eine Depolymerisation des PDCP statt. Daraus wurde abgeleitet, dass es sich um eine Gleichgewichtsreaktion zwischen Ring und Kette handeln muss, das Polymer also eine *Ceiling*-Temperatur aufweist.

Weiterhin zeigte sich, dass nicht nur eine hohe Reinheit der Ausgangsverbindungen notwendig war,<sup>[115]</sup> sondern dass auch die Beschaffenheit der Glasgeräte Einfluss auf die Reproduzierbarkeit der Synthese nahm.<sup>[116]</sup> Durch Zugabe von Lewis-Säuren war es möglich, die Dissoziation der P-Cl-Bindung schon bei Temperaturen ab ca. 210 °C ablaufen zu lassen. Diese Verbindungen zeigten also einen katalytischen Effekt.<sup>[103]</sup> Weitere Untersuchungen zur Vereinfachung der thermischen Polymerisation ergaben, dass auch Ringspannung<sup>[117]</sup> oder das Quarternisieren der Stickstoffatome im HCP mit Silyliumionen<sup>[118]</sup> katalytischen Einfluss auf die Polymerisation ausübten.

### 2.3.3. Molekulare Struktur der Polyphosphazene

Polyphosphazene zeichnen sich durch ihr Rückgrat aus alternierenden Phosphor- und Stickstoffatomen, aus und die Bindungen zwischen den Atomen weisen eine besonders starke Polarisierung auf. Die gemeinhin gewählte Darstellungsweise mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen spiegelt die besondere Bindungssituation allerdings nicht wieder, denn eine Zuordnung der Elektronen zur einen oder anderen Bindung ist nicht möglich. Messungen der Bindungsabstände zeigten für alle Phosphor-Stickstoffbindungen den gleichen Bindungsabstand.<sup>[119]</sup> Dieser Wert liegt zwischen den erwarteten Bindungsabständen für eine Einfach- und Doppelbindung. Daher wird von einer Delokalisierung der Elektronen entlang des Backbones oder einer ständig alternierenden Bindungssituation ausgegangen wird.<sup>[120]</sup> Diese Annahme lässt ebenfalls eine Erklärung der hohen Flexibilität des Backbones und der damit verbundenen niedrigen Glasübergangstemperaturen der Polyphosphazene zu, die für die meisten Homopolymere im Bereich zwischen -95 °C und -8 °C liegen und stark von den gewählten Substituenten abhängig sind.<sup>[121]</sup>

Bei viskosimetrischen Untersuchungen wässriger Polyphosphazenlösungen konnte beobachtet werden, dass die Polymere einen Polyelektrolyteffekt zeigten, auch dann, wenn eigentlich keine geladenen ionentragenden Gruppen angebracht wurden. Dies wurde der starken Polarisierung der P-N-Bindungen zugeschrieben. Die kovalenten Bindungen zwischen Phosphor- und Stickstoffatomen werden bei dieser Betrachtungsweise beeinflusst durch nahezu ionische Bindungen, wobei die Phosphoratome eine positive und die Stickstoffatome eine negative Ladung trugen. Unter diesem Gesichtspunkt induzierten in wässriger Lösung diese Ionen einer Vergrößerung des hydrodynamischen Volumens der Knäule entsprechend dem Polyelektrolyteffekt. Extensive Untersuchungen des Verhaltens in wässrigen Lösungen lassen weiterhin vermuten, dass eine Protonierung der Stickstoffatome erfolgen kann, wodurch die Polarisierung des Phosphors noch verstärkt wird.<sup>[122]</sup>

Neben den Besonderheiten des Rückgrats der Polyphosphazene zeichnen sie sich insbesondere durch ihre hohe Variabilität bezüglich ihrer makroskopischen Eigenschaften aus. Durch die Verwendung verschiedenster Substituenten kann eine Vielzahl von Materialeigenschaften generiert werden. Neben speziellen Funktionspolymeren können auch Elastomere, Thermoplaste oder Duroplaste hergestellt werden. Eine Zusammenstellung mit Beispielen ist in **Tabelle 1** aufgeführt.<sup>[123]</sup>

**Tabelle 1:** Darstellung der Eigenschaften und möglichen Anwendungsbereichen von ausgesuchten Polyphosphazenen in Abhängigkeit von den verwendeten Seitengruppen.<sup>[123]</sup>

Seitengruppe	Eigenschaften	Mögliche Anwendungsgebiete
OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Elastomer	Bioabbaubare Elastomere
OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	UV-stabiles, mikrokristallines, superhydrophobes Material	Nicht-brennbare, hydrophobe Filme und Fasern; Coatings für Medizinanwendungen
OC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	Flammschutz, Thermoplast	Inherent flammgeschützter Thermoplast
OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	Polyelektrolyt mit Möglichkeit zur ionischen Quervernetzung	Hydrogele, Bioreaktoren
N-Fluoroquinolone Antibiotika	Fasern und Filme	Antibiotisches Polymer
OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	Polymerelektrolyt und Hydrogele (bei Vernetzung)	Elektrolyte für lithiumbasierte Batterieanwendungen, Hydrogel

Es zeigt sich, dass die makroskopischen Materialeigenschaften der Polyphosphazene stark abhängig von den verwendeten Seitengruppen sind. Auch die Glasübergangstemperatur eines Polyphosphazens wird durch die Substituenten der Phosphoratome vorgegeben. Sterisch anspruchsvolle Substituenten liefern Polymere mit relativ hohen Glasübergangstemperaturen, während Substituenten mit flexiblen Seitengruppen wie Alkoxy- oder Ethereinheiten Glasübergangstemperaturen weit unter 0 °C erzeugen. Auch Kristallisationen sind bei Polyphosphazenen mit bestimmten Seitengruppen (z.B. Trifluorethoxy-Seitengruppe) nachweisbar. Durch Kombination verschiedener Substituenten können so die thermischen und mechanischen Eigenschaften der gewünschten Polymere maßgeschneidert werden.

[100,98,99,124a,125,124b]

### 2.3.4. Forschungsschwerpunkte der Polyphosphazene

Polyphosphazene sind aufgrund der aufwendigen Synthesen, die Ihnen zu Grunde liegen, bis heute lediglich ein Nischenprodukt. Ihre kommerzielle Verwendung beschränkt sich auf den Einsatz als Flammenschutzmittel oder als Spezialpolymere für Elektronikanwendungen. Ihre ungewöhnliche Molekülstruktur sorgt aber bis heute, über 50 Jahre nach ihrer Entdeckung, für Interesse an dieser Polymerklasse. Im Fokus der Forschungsvorhaben steht derzeit die Einsetzbarkeit in inhärent flammgeschützten Materialien oder in neuen Anwendungen für den wachsenden Markt für Elektronik. In der jüngeren Vergangenheit rückt die Bioabbaubarkeit und die Responsivität der Polyphosphazene gegenüber Redoxreaktionen und pH-Wertänderungen, sowie die Eignung als Hochleistungselastomere<sup>[126]</sup> in den Vordergrund.

Die Begründung für die flammerschützenden Eigenschaften der Polyphosphazene liegt in der einzigartigen Struktur des Polymerrückgrats und dessen Verhalten beim thermischen Abbau. Die Struktur des *Backbones* bedingt einen hohen Anteil an Phosphor und Stickstoff, die beide in Flammenschutzmitteln zum Einsatz kommen. Dabei wird sich zu Nutze gemacht, dass bei thermischer Belastung durch die Zersetzung des *Backbones* ein *charring* der Probe eintritt. Durch Variation der Substituenten kann dann das Flammenschutzmittel an das zu schützende Polymer angepasst werden. Somit lassen sich Polyphosphazene sowohl als Zusatz, als auch als inhärent flammgeschütztes Material einsetzen.<sup>[127]</sup>

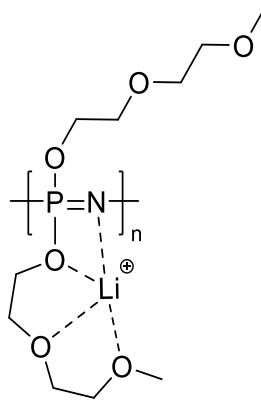
Auch die Bioabbaubarkeit beruht auf der chemischen Struktur des Rückgrats. An den Stickstoffatomen konzentriert sich ein großer Teil der Elektronendichte zwischen Phosphor und Stickstoff. Dies bedingt, dass in ausreichend sauren Medien eine Protonierung des Stickstoffs stattfinden kann. Dies führt dann unter Addition von Wasser an den *Backbone* zu seiner Hydrolyse. Dabei entstehen Phosphorsäurederivate und verschiedene Amine.<sup>[128,129]</sup> Da diese Abbauprodukte biokompatibel sind, bietet sich zum Beispiel der Einsatz als *drug-carrier* oder Implantat<sup>[130]</sup> an.<sup>[131a,129,131b,131c]</sup> Neben des pH-Wert abhängigen Abbaus kann die pH-Responsivität der Polyphosphazene auch dazu genutzt werden, Materialien zu generieren, die ihre Morphologie unter Einfluss von Säuren und Basen verändern.<sup>[132]</sup> Die Redoxresponsivität bedient sich derweil der Labilität des Rückgrats gegenüber Oxidation und Reduktion. So können Polymere generiert werden, die sowohl oxidations<sup>[133]</sup>- als auch reduktionsempfindlich<sup>[134]</sup> sind.

Im Rahmen dieser Arbeit steht die Anwendung in elektronischen Bauteilen oder Energiespeichern im Vordergrund. Die besondere elektronische Situation, die in den Polyphosphazenenrückgraten herrscht, ist bezeichnend für die Gebiete, in denen diese Polymere eingesetzt werden können. Zum aktuellen Zeitpunkt ist die Anwendung in Displays<sup>[135]</sup>, Batterien<sup>[136]</sup> und Brennstoffzellen<sup>[137]</sup> Grundlage von Patenten. Vor allem bei den Anwendungen im Bereich der Batterien, wird die Wechselwirkung von Kationen mit den polarisierten Stickstoffatomen im Rückgrat deutlich. Polyphosphazene eignen sich aufgrund dieser zusätzlichen Koordination der Ionen besonders als Elektrolyte in Batterien, wobei verschiedene Konzepte, von Kompositelektrolyten bis hin zu Schichtstrukturen, angewendet werden.<sup>[138,139a,52,139b]</sup> Außerdem wird neben der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch Vernetzung<sup>[138,55–57]</sup> auch das Einbringen von ionisierbaren Gruppen<sup>[51]</sup> und der Einfluss der Polymere auf das Dendritwachstum<sup>[52]</sup> untersucht.

### 2.3.5. Ionenleitung in Polyphosphazenen

Das Poly[bis(2-methoxyethoxy)2-ethoxy]-phosphazen] (MEEP) ist eines der Ersten ionenleitenden Polyphosphazene. Es handelt sich hierbei um ein Polyphosphazen, in dem alle Chloratome durch Etherfunktionen, ähnlich denen des PEO, ersetzt wurden. Als Substituent wird der Diethylenglykolmonomethylether ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ) verwendet. Durch die Ethereinheiten in den Seitenketten ist eine Koordination von Lithiumionen ähnlich derer im Polyethylenoxid möglich. Das Polymer zeichnet sich im Gegensatz zum PEO jedoch durch eine sehr niedrige Glasübergangstemperatur ( $T_g$  (MEEP)  $\sim -80^\circ\text{C}$ <sup>[140]</sup>) und eine vollständig amorphe Struktur aus.<sup>[19,141]</sup>

Die Polymerklasse der Polyphosphazene eignet sich besonders als Ionenleiter, da die Koordination von Kationen durch die Seitengruppen durch die polarisierten Stickstoffatome im Rückgrat unterstützt werden kann. Es wird davon ausgegangen, dass in Ionenleiterpolymeren wie dem MEEP die in **Abbildung 9** dargestellte Koordination erfolgt.<sup>[142]</sup>



**Abbildung 9:** Darstellung der Lithiumionenkoordination im Poly[bis(2-methoxyethoxy)2-ethoxy]-phosphazen] (MEEP). Die Koordination des Kations erfolgt sowohl über die Sauerstoffatome der Etherfunktion, als auch über die im Rückgrat enthaltenen polarisierten Stickstoffatome.<sup>[142]</sup>

Die starke Koordination in Kombination mit der hohen Kettenbeweglichkeit sorgt für eine relativ hohe Lithiumionenleitfähigkeit. Mit der hohen Kettenbeweglichkeit des Materials geht aber auch ein Verlust der mechanischen Beständigkeit einher. Das Material verhält sich bei Raumtemperatur wie ein hochviskoses Öl und ist somit als Festkörperelektrolyt zunächst ungeeignet.

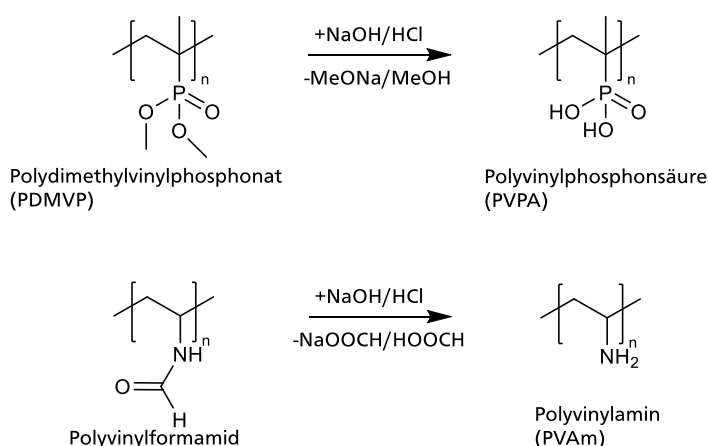
## 2.4. Synthese von Polyelektrolyten durch polymeranaloge Umsetzungen

### 2.4.1. Schutzgruppen

Neben den Polymerelektrolyten eignen sich auch Polymere mit kovalent gebundenen ionischen oder ionisierbaren Gruppen für den Einsatz in Elektrolyten für Batterien. Diese Polyelektrolyte haben gegenüber Polymerelektrolyten den Vorteil, dass die Polymere die zu leitenden Ionen bereits mit sich bringen und diese nicht nachträglich in das Material eingebracht werden müssen. Es ist nicht notwendig komplexe Leitsalze zu dem System beizumischen, die unter Umständen die mechanischen Eigenschaften des Materials beeinflussen. Außerdem wird hiermit der sogenannte „Anionendrag“ verhindert, ein Effekt der zur Polarisierung des Elektrolytmaterials durch die Migration der Anionen zu den Elektroden auftritt.

Die Synthese von Polyelektrolyten gestaltet sich oftmals als schwierig, da die meisten chemischen Reaktionen sensibel auf die Anwesenheit von Elektrophilen und Nukleophilen reagieren. Somit ist die Polymerisation geladener Monomere darin limitiert, dass ungewollte Nebenreaktionen nahezu unausweichlich sind. Da für die Reaktionen zudem meist auf polare protische Lösungsmittel zurückgegriffen werden muss, werden Nebenreaktionen noch wahrscheinlicher. Eine Möglichkeit, diese Problematiken zu umgehen, ist bereits synthetisierte polymere Precursor durch Postfunktionalisierungsreaktionen zu Polyelektrolyten umzusetzen.<sup>[143]</sup>

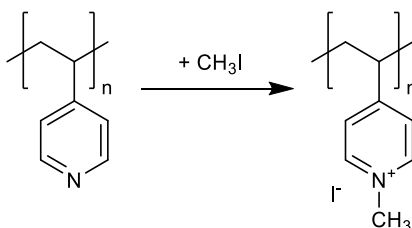
Hierzu werden hauptsächlich Schutzgruppen eingesetzt, die die Löslichkeit des Monomers und des Polymers in für die Synthese geeigneten Medien verbessern und ungewünschte Nebenreaktionen an den funktionellen Gruppen verhindern. Für Säuregruppen, wie zum Beispiel Phosphonsäuren, werden meist Alkohole verwendet, mit denen die Säure verestert wird.<sup>[144]</sup> Für Amine, wie zum Beispiel im Polyvinylamin, werden Säuren oder Säurechloride benötigt, um Amide auszubilden<sup>[145]</sup>. Die Ester und Amide lassen sich durch eine saure oder basische Aufarbeitung einfach und vollständig entfernen und generieren so Polyelektrolyte oder Polymere mit ionisierbaren Gruppen. Beispielreaktionen sind in **Abbildung 10** dargestellt.



**Abbildung 10:** Beispielhafte Darstellung von funktionalen Polymeren durch Entschützung der funktionellen Gruppen, anhand der Esterspaltung von Polydimethylvinylphosphonat (PDMVP) zu Polyvinylphosphonsäure (PVPA) und der Amidspaltung von Polyvinylamid zu Polyvinylamin (PVAm).<sup>[144,145]</sup>

### 2.4.2. Quarternisierungsreaktion

Um kationische Polyelektrolyte herzustellen, können sogenannte Quarternisierungsreaktion verwendet werden. Dabei werden tertiäre Amine mit einem Alkylierungsreagenz versetzt. Hierbei wird das Alkyl auf das Amin übertragen, wodurch eine positive Ladung am Stickstoff entsteht. Der Ladungsausgleich erfolgt meist durch das Halogen des Alkylierungsreagenz. Als Beispiel wird die Quarternisierung von Poly-4-vinylpyridin (P4VP) mit Methyljodid in **Abbildung 11** aufgeführt.<sup>[146]</sup>

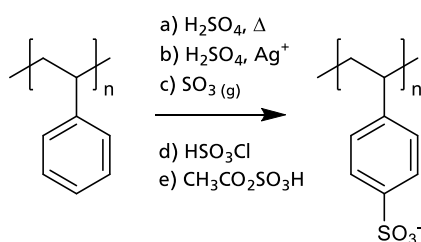


**Abbildung 11:** Quarternisierung von Poly-4-vinylpyridin mit Methyljodid.<sup>[146]</sup>

Es kann so eine Vielzahl von kationischen Polyelektrolyten, ausgehend von stickstoffhaltigen Polymeren, generiert werden.

### 2.4.3. Sulfonierung

Eine weitere Möglichkeit, nachträglich Säuregruppen in ein Polymer einzubringen, bietet die Sulfonierung von aromatischen Systemen. Zuerst für das Polystyrol nachgewiesen, zeigte sich, dass viele aromatische Polymere zu sulfonsäurehaltigen Polymeren umgesetzt werden können. Hierfür kann im einfachsten Fall die Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure unter Wärme oder mit Katalysator durchgeführt werden. Aber auch Umsetzungen mit Schwefeltrioxid, Chlorsulfonsäure oder Acetlysulfonsäure liefern sulfonierte Produkte, die als Polyelektrolyte Anwendung finden können (vgl. **Abbildung 12**).<sup>[147]</sup>



**Abbildung 12:** Synthese von Polystyrolsulfonat aus Polystyrol durch den Einsatz von a) konzentrierter Schwefelsäure und Wärme, b) konzentrierter Schwefelsäure katalysiert durch Silberkationen, c) gasförmiges Schwefeltrioxid, d) Chlorsulfonsäure und e) Acetlysulfonsäure.<sup>[147]</sup>

Diese Reaktionen können auch für die Postmodifikation von Spezialpolymeren wie Polyparaphenylenen<sup>[148]</sup> oder Polyphosphazenen mit aromatischen Substituenten<sup>[125,149]</sup> eingesetzt werden.

#### 2.4.4. Thiol-Ene-Click Reaktion

Der Begriff „Click-Reaktion“ wurde 2001 von KOLB, FINN und SHARPLESS eingeführt.<sup>[150]</sup> In ihrer Veröffentlichung sprachen sie von Reaktionen, die an die Natur angelehnt, dazu geeignet sind, Stoffe durch Verbinden von zwei kleineren Einheiten über Heteroatome zu generieren. Dabei soll die Reaktion spontan und vollständig ablaufen. Nach ihrer Definition liegt eine Click-Reaktion nur dann vor, wenn sie:

1. Modular und vielseitig ist und mit sehr hohen Umsätzen abläuft.
2. Nur ungefährliche Nebenprodukte erzeugt, die ohne chromatographische Methoden entfernt werden können.
3. Stereospezifisch, aber nicht unbedingt enantiospezifisch, ist.
4. Unter einfachen Reaktionsbedingungen abläuft (sie sollte nicht gegenüber Sauerstoff oder Wasser empfindlich sein)
5. Mit Reaktanden abläuft, die leicht erhältlich sind und keine bedenklichen Lösungsmittel erfordert.

Um diese Bedingungen erfüllen zu können, muss diesen Reaktionen eine starke thermodynamische Triebkraft innewohnen, üblicherweise größer als 84 kJ/mol. So geartete Prozesse reagierten ähnlich einer gespannten Feder schnell und vollständig in eine einzige Richtung, womit auch die hohe Selektivität begründet ist.<sup>[150]</sup>

Grundsätzlich lassen sich als Beispiele für Click-Reaktionen Cycloadditionen (Diels-Alder), ringöffnende nukleophile Substitutionen aber auch Additionen an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen nennen. Zu letzteren gehören die Thiol-Ene-Click Reaktionen. Bei diesen wird ein Thiol an eine Doppelbindung addiert und wie in der Definition gegeben, zwei Verbindungen über ein Heteroatom zu einem einzigen Produkt verknüpft.<sup>[151]</sup>

Ein elementarer Unterschied der Thiol-Click-Reaktionen zu den übrigen Click-Reaktionen liegt darin, dass mit der hohen Reaktivität der Thiole deren Orthogonalität verloren geht. Jedoch wird der Begriff der Click-Chemie weiterhin angewendet, da die hohe Reaktivität eine enorme Bandbreite an möglichen Substraten liefert. Außerdem sind Thiole in der Lage, bei sehr milden Reaktionsbedingungen sowohl in radikalischen, als auch in katalysierten Prozessen eingesetzt zu werden.<sup>[150]</sup>

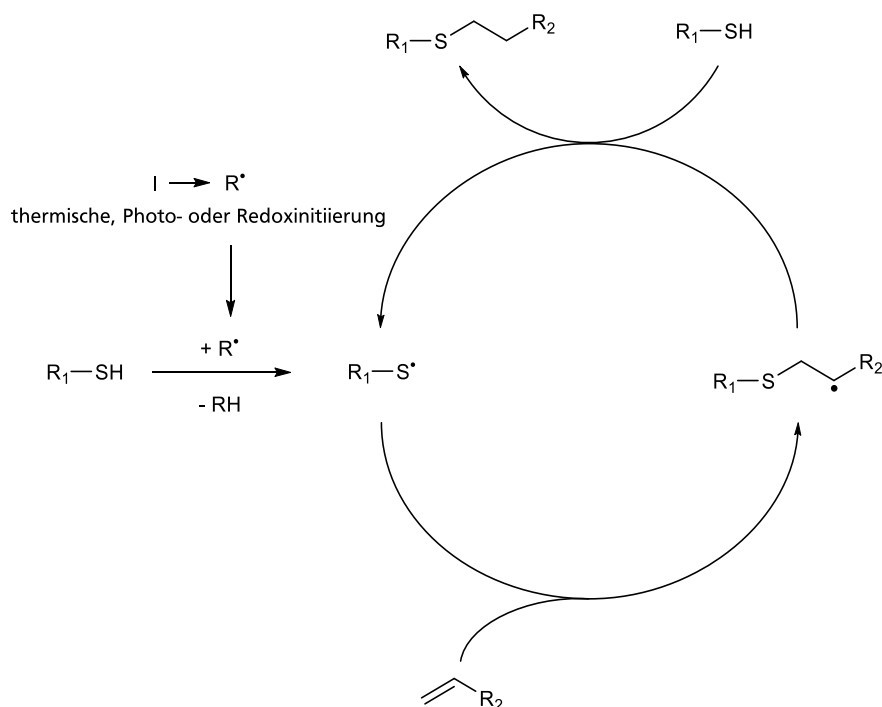


\_\_\_\_\_



\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



**Schema 10:** Reaktionsmechanismus der radikalischen Thiol-Ene-Click Reaktion. Die Erzeugung eines Radikals zum Start des Zyklus kann durch Zerfall eines Radikalinitiators, photochemische Radikalbildung oder durch ein Redoxsystem geschehen. Das Startradikal abstrahiert ein Proton des Thiols und erzeugt so ein Thiylradikal. Das Thiylradikal addiert an eine Doppelbindung des Substrats und das so entstehende Kohlenstoffradikal abstrahiert erneut ein Proton eines Thiols. In Anlehnung an die Literatur.<sup>[153,154]</sup>

Anhand des beschriebenen Mechanismus wird deutlich, dass ein einziges Radikal in der Lage ist, extrem viele Bindungsknüpfungen zu ermöglichen. Die hohe Effizienz dieses Reaktionstyps ist die Voraussetzung für dessen Eignung im Kontext der Polymerchemie. Zwar erhöht sich die für einen hundertprozentigen Umsatz notwendige Reaktionszeit im Vergleich zu niedermolekularen Reaktionen, aber die spontane Natur der Reaktion ermöglicht es, die normalerweise sehr langsamen polymeranalogen Umsetzungen in endlicher Zeit durchzuführen.<sup>[153,154]</sup> Werden für solche polymeranalogen Umsetzungen Thiole verwendet, die zusätzlich ionische Gruppen tragen, können mit Hilfe der Thiol-Ene-Click-Chemie Polyelektrolyte generiert werden.

Es ist heute möglich, hocheffiziente Photovernetzungssysteme auf Basis von Thiolen anzuwenden oder Postfunktionalisierungen von bestehenden Polymeren durchzuführen.

Beispielsweise lassen sich durch photoinitierte Thiol-Ene-Click-Reaktion Multischichthydrogele generieren. Hierbei können Norbornene, die Doppelbindungen tragen, durch multifunktionale Thiole auf Oberflächen photovernetzt werden. Dieses System kann im nächsten Schritt auch dazu genutzt werden, durch mehrfache Oberflächenreaktionen Multischichtsysteme zu generieren.<sup>[155]</sup>

Die Gruppe um KORNFIELD et. al. demonstrierte, dass die Thiol-Ene-Reaktion zur Postfunktionalisierung von doppelbindungstragenden Polymeren, wie zum Beispiel Polybutadien, geeignet ist.<sup>[156]</sup> Aber auch die Modifizierung von mit Allylamin substituiertem Polyphosphazenen mit Hilfe von Thiolen konnte bereits demonstriert werden.<sup>[157]</sup>

## 2.5. Elektrochemische Charakterisierungsmethoden

### 2.5.1. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Elektrochemische Impedanzspektroskopie ist eine Methode, um die Ladungstransporteigenschaften eines Materials spektroskopisch zu untersuchen. Sie beruht auf dem Prinzip, dass der Widerstand/die Impedanz eines Elektronen-/Ionenleiters abhängig von der Frequenz der angelegten Wechselspannung ist. Im Kontext dieser Arbeit wurde diese Methode verwendet, um die Lithiumionenleitfähigkeit und Aktivierungsenergie des Leitungsprozesses der hergestellten Polymersysteme zu bestimmen. Die Methode wurde ausgewählt, da mit ihrer Hilfe eine Unterscheidung verschiedener Leitungsphänomene möglich ist.

Den Grundstein für dieses spektroskopische Verfahren legte OLIVER HEAVSIDE mit seinen Untersuchungen des Antwortsignals von elektrischen Schaltungen bei Applikation von Spannung in den 1870er Jahren. Im Verlauf der folgenden 100 Jahre konnten durch Arbeiten unter anderem von NERNST, FINKELSTEIN oder WARBURG die Methode weiter verfeinert werden.<sup>[158]</sup>

Dieser Methode liegt das physikalische Prinzip zugrunde, dass beim Anlegen einer Spannung an ein elektrisch aktives oder passives Bauteil durch die im Bauteil ablaufenden Prozesse eine Verzögerung oder in speziellen Fällen eine Beschleunigung der fließenden Elektronen zu beobachten ist. Wird beispielsweise eine Wechselspannung an einen Kondensator angelegt, so blockiert dieser bei hohen Frequenzen den fließenden Strom, da die Zeitskala der Umpolung des Stroms nicht ausreicht, um den Kondensator aufzuladen. Es kann also keine Ladung von einer auf die andere Seite übertragen werden. Bei niedrigen Frequenzen, also quasi Gleichspannung, kann der Kondensator aufgeladen werden, und die Ladungen können übertragen werden, der Strom fließt.<sup>[159]</sup>

Physikalisch betrachtet, induziert ein passives lineares Bauteil beim Anlegen einer Wechselspannung  $U(\omega, t)$  eine Phasenverschiebung der sinusoidalen Wellenfunktion mit Frequenz  $\omega$ , die sogenannte Stromantwort  $I(\omega, t)$ . Die Impedanz  $Z(\omega)$  stellt das Verhältnis der Spannungsanregung  $U(\omega, t)$  zur Stromantwort  $I(\omega, t)$ , bei einer gewissen Frequenz  $\omega$  dar. Dieser Zusammenhang kann, mathematisch betrachtet, wie in Gleichung (2.1) in komplexer Form dargestellt werden, wobei  $\Phi$  den Phasenwinkel darstellt.

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{U_0 \cdot e^{i\omega t}}{I_0 \cdot e^{i(\omega t + \Phi)}} = |Z(\omega)|e^{-i\Phi} = |Z(\omega)| \cdot (\cos(\Phi) - i\sin(\Phi)) \quad (2.1)$$

Es zeigt sich, dass der Betrag der Impedanz  $|Z(\omega)|$  wie in Gleichung (2.2) in einen Real-  $Z'$  und einen Imaginärteil  $Z''$  aufgeteilt werden kann.

$$|Z(\omega)| = Z' + iZ'' \quad (2.2)$$

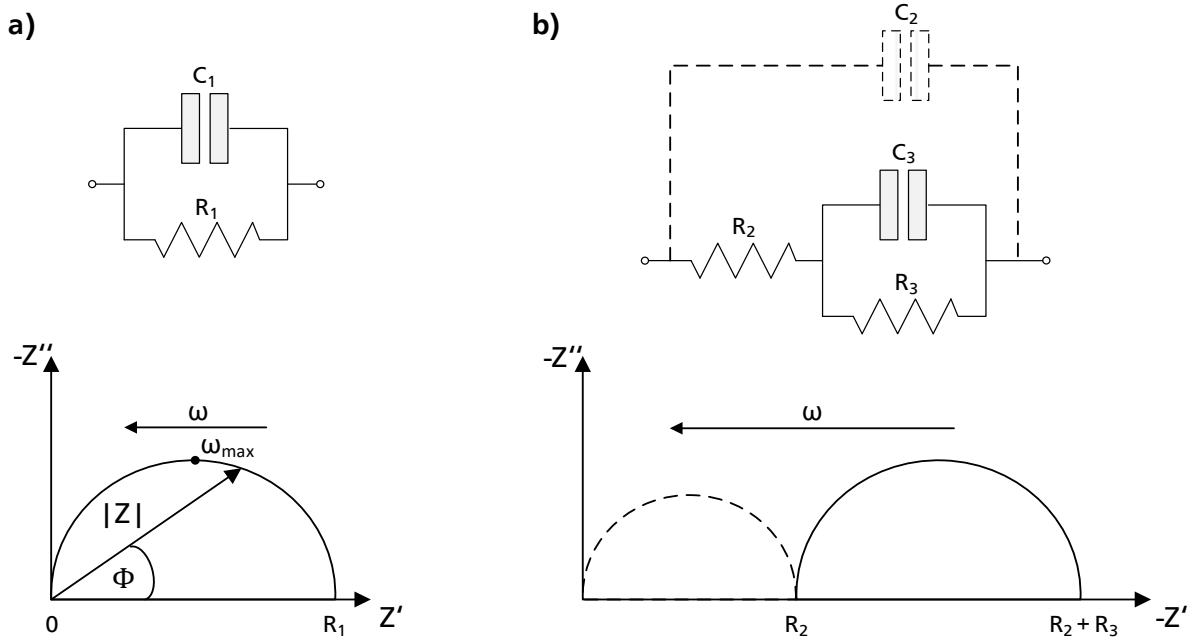
Die eigentlichen Messgrößen einer impedanzspektroskopischen Untersuchung sind somit die angelegte Wechselspannung  $U(\omega, t)$ , deren Frequenz  $\omega$  und die resultierende Stromantwort  $I(\omega, t)$ . Die mathematischen Transformationen liefern dann die gewünschten analytischen Ausdrücke für z.B. einen Ohm'schen Widerstand  $R$  oder die Kapazität eines Kondensators  $C$  unter der Voraussetzung, dass  $Z'' = 0$  gilt. In den Gleichungen (2.3) und (2.4) sind die notwendigen Umrechnungen kurz zusammengefasst:<sup>[160]</sup>

$$Z = R \quad (2.3)$$

$$Z = \frac{1}{i\omega C} \quad (2.4)$$

Die Aufnahme eines Impedanzspektrums erfolgt durch Messung der Stromantwort bei Anlegen einer Wechselspannung und Variation ihrer Frequenz. So können komplexe Spektren erhalten werden, anhand derer im Idealfall die gewünschten Messgrößen ermittelt werden können. Zur Auswertung solcher Spektren werden zunächst entweder der Betrag der Impedanz gegen die Frequenz in einem sogenannten BODE-Plot, oder aber der Real- gegen den Imaginärteil der Impedanz in einem sogenannten NYQUIST-Plot aufgetragen.

In der Realität überlagern sich jedoch meistens mehrere Leitungsphänomene und können nicht einzeln aufgelöst werden. Zur Ermittlung der analytischen Größen wie Widerstand R oder Kapazität C in Spektren mit mehreren überlagerten Effekten können nach WARBURG Ersatzschaltbilder eingesetzt werden. Hierbei werden elektrische Schaltungen verwendet und die daraus resultierenden Impedanzen geplottet. Die simulierten Spektren werden so lange den Messwerten angepasst, bis diese die Messwerte widerspiegeln. Werden diese Ersatzschaltbilder physikalisch sinnvoll gewählt, kann jedem Element des Ersatzschaltbildes ein Leitungsphänomen zugeordnet und so die physikalischen Größen für einzelne Leitungsprozesse ermittelt werden.<sup>[160,161]</sup>



**Schema 11:** Darstellung verschiedener Ersatzschaltbilder und der daraus resultierenden NYQUIST-Darstellung der Impedanzspektren. Die Ersatzschaltbilder bestehen in a) aus einem parallel geschalteten Widerstand R und idealen Kondensator C. In b) ist ein komplexeres Schaltbild dargestellt aus dem zwei verbundene aber klar getrennte Halbkreise resultieren. Die Frequenz der Wechselspannung  $\omega$  nimmt in dieser Darstellung von links nach rechts ab.<sup>[162,161]</sup>

Für die NYQUIST-Darstellung eines Ersatzschaltbildes bestehend aus einem parallel geschalteten Widerstand und einem Kondensator, ergibt sich der in **Schema 11 a)** dargestellte charakteristische Halbkreis. Es ist weiterhin zu sehen, wie bei einfachen Spektren einige Größen direkt aus dem Diagramm erhalten werden können. In **Schema 11 b)** ist ein komplexeres Ersatzschaltbild gezeigt. Aus der Kombination von Widerständen und Kondensatoren ergeben sich zwei getrennte Halbkreise.

Für die erläuterten Fälle muss nicht zwingend eine Simulation des Spektrums erfolgen. Die Widerstände  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  können auch aus der Ausdehnung der Halbkreise anhand der Schnittpunkte der Halbkreise mit der x-Achse ermittelt werden. Die Kapazitäten  $C_1$ ,  $C_2$  und  $C_3$  der zu den Widerständen parallel geschalteten Kondensatoren werden dann anhand der Zeitkonstante  $\omega_{max}$  mit Gleichung (2.5) berechnet.

$$\omega_{max} = 2\pi f_{max} = \frac{1}{R_1 \cdot C_1} \quad (2.5)$$

Auch für reale Proben lassen sich solche Halbkreise nachweisen, meistens in hoher Anzahl oder auch Überlagerungen dieser Kreise. Dies tritt besonders dann auf, wenn mehrere Leitungsphänomene in der Probe ablaufen. Sind deren Kapazitäten sehr ähnlich, überlagern die Halbkreise teilweise oder vollständig. In diesem Fall ist eine Simulation anhand von physikalisch sinnvollen Ersatzschaltbildern unbedingt notwendig.

Meist wird bei realen Messungen zusätzlich eine Deformation der Halbkreise beobachtet, die nicht länger über einen idealen Kondensator beschrieben werden kann. Da diesen Effekten kein direkter physikalischer Zusammenhang zugeordnet werden kann und die Abweichung vom idealen Kondensatorverhalten vielmehr auf Inhomogenitäten im Material zurückzuführen ist<sup>[163]</sup>, wird sich durch Einsatz sogenannter *constant phase elements* (CPE's) beholfen. In polymeren Systemen sind diese Inhomogenitäten darauf zurückzuführen, dass, bedingt durch die Trägheit der Polymerketten, die Ionenbewegung gehemmt wird. Das heißt, wenn eine Bewegung von Ladungsträgern durch Anlegen einer Wechselspannung induziert wird, dann muss, wie in den MD-Modellen beschrieben, jede Bewegung eines Ions durch einen oder mehrere Relaxationsprozesse der Ketten ausgeglichen werden. Wechselt nun die Polung des Stroms ist das Material bei hohen Frequenzen zu träge, diese Relaxation auf der Zeitskala einer Messung durchzuführen. Treten nun verschieden schnelle Relaxationsprozesse auf, resultiert ein kapazitives frequenzabhängiges Verhalten, das nach COLE und COLE<sup>[164]</sup> durch ein oder mehrere CPE beschrieben werden kann.<sup>[162]</sup> Diese setzen sich aus einer Pseudokapazität  $Y$  und einem Exponenten  $n$  zusammen. Ihre Impedanz kann mit Gleichung (2.6) beschrieben werden.

$$Z(\omega) = Y \cdot \omega^n \quad (2.6)$$

Die Kapazität des aus dem CPE resultierenden Halbkreises lässt sich dann mit Kenntnis der Pseudokapazität  $Y$  des Exponenten  $n$  und des Widerstands  $R$  nach Gleichung (2.7) berechnen.

$$C = Y^{1/n} \cdot R^{(1/n)-1} \quad (2.7)$$

Wie bereits erwähnt, gibt es keine reale physikalische Bedeutung des CPE's, jedoch lässt sich anhand der Grenzfälle für den Exponenten  $n$  eine Zuordnung zu realen elektronischen Bauteilen treffen. Für  $n = 1$  ergibt sich ein idealer Kondensator, während für  $n = 0$  ein Ohm'scher Widerstand beschrieben wird.

Mit Hilfe der über Gleichung (2.7) berechneten Kapazitäten lässt sich wiederum eine Zuordnung zu verschiedenen Leitungsphänomenen treffen, da diese normalerweise mit relativ charakteristischen Kapazitäten verknüpft sind. Eine beispielhafte Zuordnung ist in **Tabelle 2** zu finden.<sup>[165–167]</sup>

**Tabelle 2:** Zuordnung einzelner Leitungsphänomene zu ihren charakteristischen Kapazitäten anhand von relevanten Beispielen.<sup>[165,166]</sup>

Kapazität [F]	Zugeordnetes Phänomen
$10^{-12}$	<i>bulk</i> -Leitung
$10^{-11}$ - $10^{-8}$	Korngrenze
$10^{-9}$ - $10^{-7}$	Oberflächenschicht
$10^{-7}$ - $10^{-5}$	Grenzfläche Probe/Elektrode
$10^{-4}$	Elektrochemische Reaktion

Während eine Aussage über die Art des Leitungsphänomens anhand der berechneten Kapazitäten möglich ist, so kann anhand der zugehörigen Widerstände eine Aussage über den zum Leitungsphänomen gehörigen Widerstand  $R$  getroffen werden. Bei Kenntnis der Kontaktfläche zwischen Probe und Elektrode  $A$  und der Probendicke  $d$  kann anhand des Widerstands  $R$  die Leitfähigkeit des Materials nach Gleichung (2.8) berechnet werden.

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{A} \quad (2.8)$$

Die Leitfähigkeit des Materials ist stark temperaturabhängig und lässt sich mit einem ARRHENIUS-Ansatz nach Gleichung (2.11) beschreiben.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R_G \cdot T}\right) \quad (2.9)$$

So lässt sich die Aktivierungsenergie eines Leitungsprozesses graphisch aus der Steigung der Auftragung des dekadischen Logarithmus der Leitfähigkeit  $\lg(\sigma)$  gegen die reziproke Temperatur  $1/T$  ermitteln.<sup>[167,162]</sup>

Bei Polymeren ist die Leitfähigkeit  $\sigma$  dagegen in erster Linie von der Kettenbeweglichkeit des Systems abhängig. Dies wird darin deutlich, dass die Auftragungen gemäß eines eigentlich linearen ARRHENIUS-Ansatzes eine Krümmung aufweisen. Somit sollte für die Beschreibung des Graphen ein Ansatz gewählt werden, der die Abhängigkeit von Kettenbeweglichkeit und Glasübergangstemperatur  $T_g$  des Polymers mit einbezieht. Einen solchen Ansatz bildet die Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) Gleichung, die Temperaturabhängigkeit der Viskosität  $\eta$  von glasartigen Materialien wie in Gleichung (2.10) beschreibt.<sup>[168]</sup>

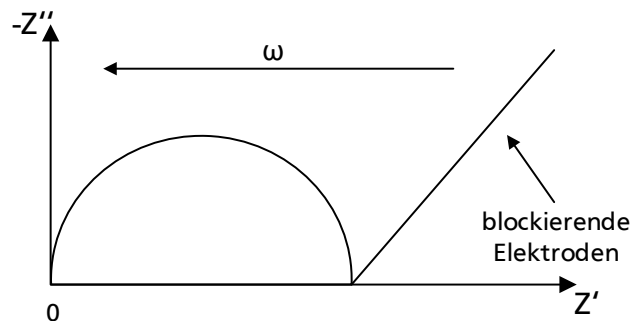
$$\eta \propto T^{-1/2} \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (2.10)$$

Auf dieser Gleichung basiert Gleichung (2.11), die dazu verwendet werden kann die beschriebene Abhängigkeit der Leitfähigkeit  $\sigma$  von der Temperatur  $T$  für polymere Systeme unterhalb deren Glasübergangstemperatur  $T_g$  darzustellen.

$$\sigma = \sigma_0 T^{-1/2} \cdot \exp\left(\frac{-B}{T - T_0}\right) \quad (2.11)$$

$T_0$  zeigt die sogenannte *vanishing conductivity temperature*, die durch fit-Vorgänge bestimmt werden kann, aber für viele Systeme mit der Glasübergangstemperatur  $T_g$  des Polymers gleichgesetzt werden kann. Bei fehlender Kenntnis können der Faktor  $B$  über den typischen Wert  $B = 2,210^{-3} \text{ K}^{-1}$  und  $\sigma_0$  über einen Wert von  $0,4 \text{ Scm}^{-1}$  approximiert werden.<sup>[169]</sup>

Weniger charakteristisch für ein Material ist die Stromantwort der Elektrolyte bei niedrigen Frequenzen. Je nach Leitfähigkeit des Materials, tritt bei ausreichend niedrigen Frequenzen die Akkumulation der Ladungsträger an einer der Elektroden ein. Das heißt, das Material lädt sich insofern auf, als dass alle Ladungsträger, die vorher eine Bewegung ausführen, nun an einer der Elektroden immobilisiert werden. Grund dafür ist, dass die Umpolung des Stroms so langsam erfolgt, dass alle Ladungsträger bereits an einer der Elektroden angekommen sind, bevor sich deren Bewegungsrichtung wieder ändert. In der NYQUIST-Darstellung äußert sich dieser Effekt wie in **Schema 12** dargestellt als diagonalen Verlauf des Graphen. Da dieser Effekt nur auftritt, wenn die Elektroden keine Ionen dem System zuführen oder abziehen können, bezeichnet man diesen Zusammenhang als Effekt blockierender Elektroden.



**Schema 12:** Schematische Darstellung einer impedanzspektroskopischen Untersuchung in NYQUIST-Darstellung mit auftretendem Effekt blockierender Elektroden. Zunächst ist ein Halbkreis dargestellt, der einem Leitungsphänomen zugeordnet werden kann. Darauf folgt der für blockierende Elektroden charakteristische lineare Verlauf der Impedanz.

In Ersatzschaltbildern lassen sich die blockierenden Elektroden am einfachsten durch einen Kondensator abbilden, jedoch sind die Prozesse an den Elektroden meist zu kompliziert, um sie mit einer einzelnen Kapazität darzustellen. Auch hier kann sich mit einem CPE beholfen werden. Für die bestmögliche Abbildung der Elektrodenantwort muss sich einer komplexeren Schaltung mit zwei Kondensatoren und einem CPE bedient werden.<sup>[162]</sup>

---

Das in diesem Kapitel Dargestellte zeigt den Stand der Forschung und die theoretischen Grundlagen auf dem Gebiet der Synthese von Funktionspolymeren für die Anwendung in Lithiumionenbatterien. Besonderer Fokus liegt hierbei auf der Polymerklasse der Polyphosphazene, die aufgrund ihrer einzigartigen chemischen Struktur eine Sonderstellung innerhalb der Funktionspolymere einnehmen. Da neben den typischen polymerspezifischen Analysemethoden auch die Ionenleitung der synthetisierten Polymere analysiert wird, sind abschließend die Grundlagen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie aufgeführt. Ziel ist es, eine Interpretation der Impedanzspektren anhand der in den synthetisierten Elektrolytsystemen theoretisch denkbaren Ladungstransportphänomen zu ermöglichen.

Im Folgenden wird nun anhand der dargelegten theoretischen Grundlagen und den daraus resultierenden Ideen eine Aufgabenstellung formuliert.



---

### 3. Aufgabenstellung

---

Der steigende Bedarf an Energiespeichern in nahezu allen Sektoren des täglichen Lebens führt zu umfangreichen Forschungsvorhaben für die Weiterentwicklung bekannter Technologien wie den Lithiumionenbatterien. Da diese Technologie sowohl in tragbaren Geräten wie Mobiltelefonen, aber auch in elektrisch angetriebenen Fahrzeugen zum Einsatz kommt, nimmt die Bandbreite an Eigenschaften, die eine Batterie mitbringen muss, stetig zu. Während die Erhöhung der Kapazität und der Leistung der Batterien oft mit der Entwicklung neuer Elektrodenmaterialien in Verbindung steht, ist die Verbesserung der Lade- und Entladegeschwindigkeit sowie der Sicherheit meist mit der Weiterentwicklung der Elektrolyte verbunden.

Die Elektrolyte, die zum jetzigen Zeitpunkt verwendet werden, bestehen fast ausschließlich aus flüssigen Bestandteilen oder aber aus stark gequollenen Polymernetzwerken. Diese bringen neben den Sicherheitsrisiken, die mit der Flüchtigkeit und Brennbarkeit der Lösungsmittel in Verbindung stehen, auch weitere intrinsische Limitierungen mit sich.

Die Entwicklung neuer Elektrolytkonzepte ebnet den Weg hin zum Ideal der Festkörperbatterie, einem Batteriekonzept, das vollständig ohne flüssige Bestandteile auskommt, bis heute jedoch nur in Prototypen Anwendung findet. Polymere sind hierbei aufgrund von einfacher Verarbeitbarkeit und hoher mechanischer Flexibilität als ein vielversprechender Ausgangspunkt für neue Festkörperelektrolyte anzusehen. Sie zeigen jedoch Probleme wie die auftretende Polarisierung des Elektrolyten während der Nutzung und geringe Lithiumtransferzahlen. Es müssen somit neue Elektrolyte entwickelt werden, die hohe Lithiumionenleitfähigkeiten und Transferzahlen bei gleichzeitiger Formstabilität und minimaler Delamination bei Volumenkontraktionen oder mechanischer Beanspruchung aufweisen.

Ermöglicht werden soll dies durch Verwendung von Polymeren, die ionische lithiumionentragende Gruppen mit sich bringen, also die Lithiumsalze von Polyelektrolyten. Durch die kovalente Anbindung der Anionen an das Polymerrückgrat soll die Polarisierung des Materials im Zuge der Ionenleitung minimiert werden, und durch die hohe Anzahl an Lithiumionen im Polymer können vermutlich höhere Lithiumtransferzahlen erreicht werden. Die polymeren Ionenleiter sollen weiterhin einfach in die gewünschte Form zu überführen sein und mechanische Flexibilität aufweisen. Die konventionellen Polyelektrolyte, wie zum Beispiel Polyacrylsäure, sind zumeist jedoch sehr spröde, schlecht löslich in konventionellen Lösungsmitteln und schlecht zu prozessieren, wobei die hohe Sprödigkeit des Materials, neben der Mechanik, vor allem auch die Lithiumionenleitung negativ beeinflusst. Da die mechanischen Eigenschaften von Polymeren direkt mit der molekularen Struktur der Polymere zu korrelieren sind, muss, um flexible Materialien zu generieren, auf Polymere mit hoher Kettenflexibilität zurückgegriffen werden. An dieser Stelle soll sich der Polyphosphazene bedient werden, den aufgrund ihrer besonderen chemischen Struktur eine hohe Kettenflexibilität zugeschrieben wird. Außerdem sind bereits Polyphosphazene mit kationenleitenden Eigenschaften bekannt. Weiterhin bietet diese Polymerklasse synthesebedingt die Möglichkeit, verschiedene Eigenschaften zu kombinieren. Somit ist es möglich, Eigenschaften wie mechanische Flexibilität, Lithiumionenleitung und am Polymer verankerte ionische Gruppen miteinander zu vereinen.

---

Es wird die Entwicklung neuartiger Polymerelektrolyte für die Anwendung in Lithiumionenbatterien angestrebt. Hierfür sollen Polyelektrolyte auf Basis von Polyphosphazenen synthetisiert, deren Eigenschaften charakterisiert und abschließend deren Eignung als Membranmaterial evaluiert werden. Bei der Charakterisierung der Materialien stehen, neben den chemischen und elektrochemischen Eigenschaften, die thermischen Eigenschaften des Materials im Vordergrund. Da Batterien sowohl im Sommer als auch im Winter verwendet werden, ist ein möglichst breites Anwendungsfenster des Polymerelektrolyten wünschenswert. Dies bedeutet, das Polymer sollte im Temperaturbereich von  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$  keinen Phasenübergang durchlaufen und im Idealfall im Zustand maximaler Kettenbeweglichkeit, das heißt oberhalb von Glas- und Schmelztemperatur, vorliegen. Auch hierfür bieten die Polyphosphazene große Vorteile, da sie im Allgemeinen sehr niedrige Glasübergangstemperaturen aufweisen und bei Auswahl geeigneter Substituenten nicht kristallisieren.

Aufbauend auf dem für seine besonderen lithiumleitenden Eigenschaften bekannten Poly[bis-(2-methoxyethoxy)ethoxy]phosphazenen (MEEP) sollen Polymere synthetisiert werden, die kovalent an das Polymerrückgrat gebundene ionische Gruppen tragen. Somit sollen Materialien generiert werden, die neben ionischen Gruppen die für das MEEP charakteristischen Oligoethereinheiten tragen. Diese Einheiten gewährleisten, neben einer Koordinierung von Lithiumionen, dass eine hohe Kettenflexibilität vorliegt, um die favorisierten thermischen Eigenschaften zu ermöglichen. Es soll ein Verfahren entwickelt werden, wodurch es möglich wird, zum einen die ionischen Gruppen am Polymer zu verankern und zum anderen deren Verhältnis zu den Oligoethereinheiten, sowie deren Abstand vom Polymerrückgrat zu variieren. Letzterem wird aufgrund dessen, dass in Polyphosphazenen der aus alternierenden Phosphor- und Stickstoffatomen aufgebaute *Backbone* zur Kationenleitung beiträgt, besondere Aufmerksamkeit zuteil. Es soll eruiert werden, ob der Abstand der verankerten Ionen vom Polymerrückgrat einen Einfluss auf die Eigenschaften des Materials nimmt.

Ziel der Arbeit ist somit die Synthese von Polyphosphazenen, die sowohl Oligoethereinheiten als auch ionische Gruppen mit variablem Abstand zum *Backbone* tragen und deren Einordnung in den Kontext der Polymerelektrolyte für den Einsatz in Lithiumionenbatterien.

---

## 4. Ergebnisse und Diskussion

---

### 4.1. Evaluation des Polymerisationsverfahrens

#### 4.1.1. Polymerisationsaufbau

Für die Synthesen der in dieser Arbeit verwendeten Polyphosphazene wurde auf deren Herstellung mittels thermischer ringöffnender Polymerisation von Hexachlorocyclotriphosphazen (HCP) zurückgegriffen. Dieses Verfahren ist das älteste der bis zu diesem Zeitpunkt entwickelten Synthesekonzepte zur Generierung des Präkursorpolymers der Polyorganophosphazene, dem Polydichlorophosphazen (PDCP). Es erfordert keine aufwendige Synthese von sehr empfindlichen Monomerbausteinen, und es können Molmassen  $> 10^6 \text{ g mol}^{-1}$  erreicht werden. Außerdem sollte bei diesem Vorgehen eine Skalierbarkeit der Synthesevorschrift bis hin zu mehreren Gramm Ausbeute möglich sein.

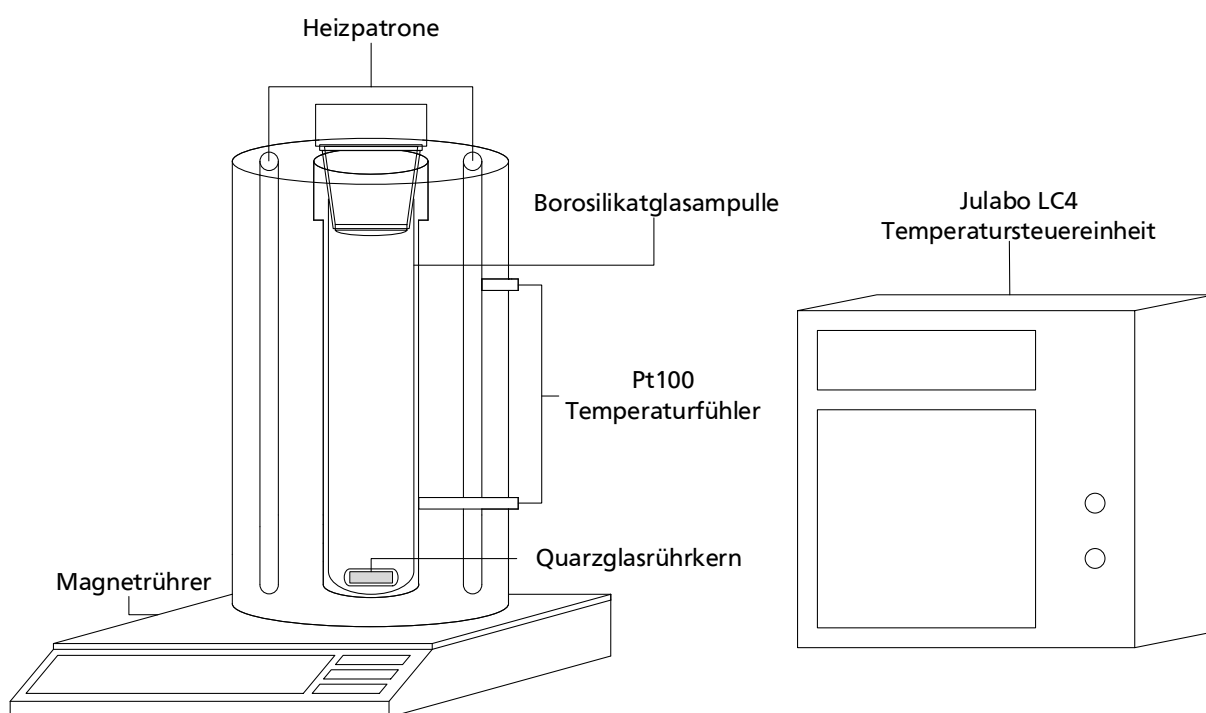
Wie bereits in 2.3.1 beschrieben, ist für das Etablieren eines reproduzierbaren Polymerisationsergebnisses eine exakte Kontrolle der Reaktionsparameter und Kenntnis des Verhaltens der Polymerisationsmischung beim Erhitzen notwendig. In der Literatur ist jedoch keines der verwendeten Verfahren zur thermischen Polymerisation von HCP ausreichend genau beschrieben, so dass eine Reproduktion der Ergebnisse möglich wäre. Anhand der in der Literatur angedeuteten Einflussfaktoren, wie Reinheit des Ausgangsmaterials, Kontrolle der Polymerisationstemperatur und Beschaffenheit des Glases, wurde ein Aufbau entwickelt, der eine reproduzierbare Polymerisation ermöglicht.

Die Reinigung des HCPs erfolgte hierbei analog der Literatur durch Umkristallisieren der 98-prozentigen, käuflich zu erwerbenden Substanz aus *n*-Hexan. Anschließend wurde eine Sublimation im Vakuum mit Hilfe einer Sublimationsapparatur durchgeführt, die in eine *Glovebox* überführt werden konnte. So kann das erhaltene reine HCP unter Schutzgas bis zur Verwendung aufbewahrt werden.

Weiterhin wurde eine Ampullengeometrie entwickelt, die zum einen ein Ausheizen der Ampullen im Vakuum und zum anderen ein Befüllen der Ampullen in der *Glovebox* unter inerten Bedingungen ermöglichte. Außerdem konnten beschädigte Teile des Borosilikatglases bei Bedarf ersetzt werden. So konnte die Beschaffenheit des Reaktionsgefäßes konstant gehalten werden, und eine Analyse der Beschaffenheit der Oberfläche des Glases war ebenfalls durchführbar.

Für eine exakte Temperatursteuerung und um ein gleichmäßiges Erhitzen der entwickelten Ampullen zu gewährleisten, wurde weiterhin ein Aluminiumheizblock konstruiert. Dieser wurde durch eine Temperatursteuereinheit (Julabo LC 4) gesteuert und mit 3 Heizpatronen beheizt. Die Temperaturüberwachung erfolgte mit zwei Pt100 Temperaturfühlern, wobei ein Temperaturfühler in direktem Kontakt mit dem Ampullenboden stand und dazu diente, die Temperatur des Reaktionsmediums zu überwachen. Dies war notwendig, da bei punktueller Überhitzung der Ausgangsverbindung HCP eine spontane Vernetzung des Materials auftreten konnte, die das Material für die angestrebte Anwendung unbrauchbar macht. Da die Polymerisation im Vakuum unter Hitze stattfindet und HCP zur Sublimation neigte, dürfen auch keine Temperatursenken an der Ampullenwand auftreten, da sich dort sonst HCP ansammelt.

Spontane und vollständige Vernetzungen traten auch bei zu langen Reaktionszeiten auf. Bei zu geringer Reaktionszeit wurden nur sehr geringe Umsätze mit hohen Anteilen an Verunreinigungen des Polymers durch nicht umgesetztes HCP erhalten. Da die Reaktionszeit jedoch zudem noch gewissen Schwankungen unterworfen war, muss eine Reaktionskontrolle anhand der Viskosität der Polymerisationsmischung erfolgen. Hierzu wurde ein Magnetrührer mit Drehmomentüberwachung verwendet. Anhand dieser ließ sich die Viskositätszunahme der Reaktionsmischung detektieren und das Voranschreiten der Reaktion überwachen. Um eine ausreichende Signalqualität der Drehmomentüberwachung anhand des Magnetfelds des rotierenden Rührkerns zu gewährleisten, wurden in Quarzglas eingefasste seltene Erdenmagnetrührfische verwendet. Quarzglas wurde ausgewählt, da dieses nur aus Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) besteht, das zum jetzigen Kenntnisstand inert gegenüber der Reaktionsmischung ist. Die Rührkerne konnten somit stets wiederverwendet werden. Der vollständige verwendete Aufbau ist in **Abbildung 13** schematisch dargestellt.



**Abbildung 13:** Darstellung der für die Polymerisationsreaktionen verwendeten Apparatur, bestehend aus Magnetrührer, Aluminiumheizblock mit Temperaturfühler und Heizpatronen, Ampulle, Magnetrührkern und Temperatursteuereinheit.

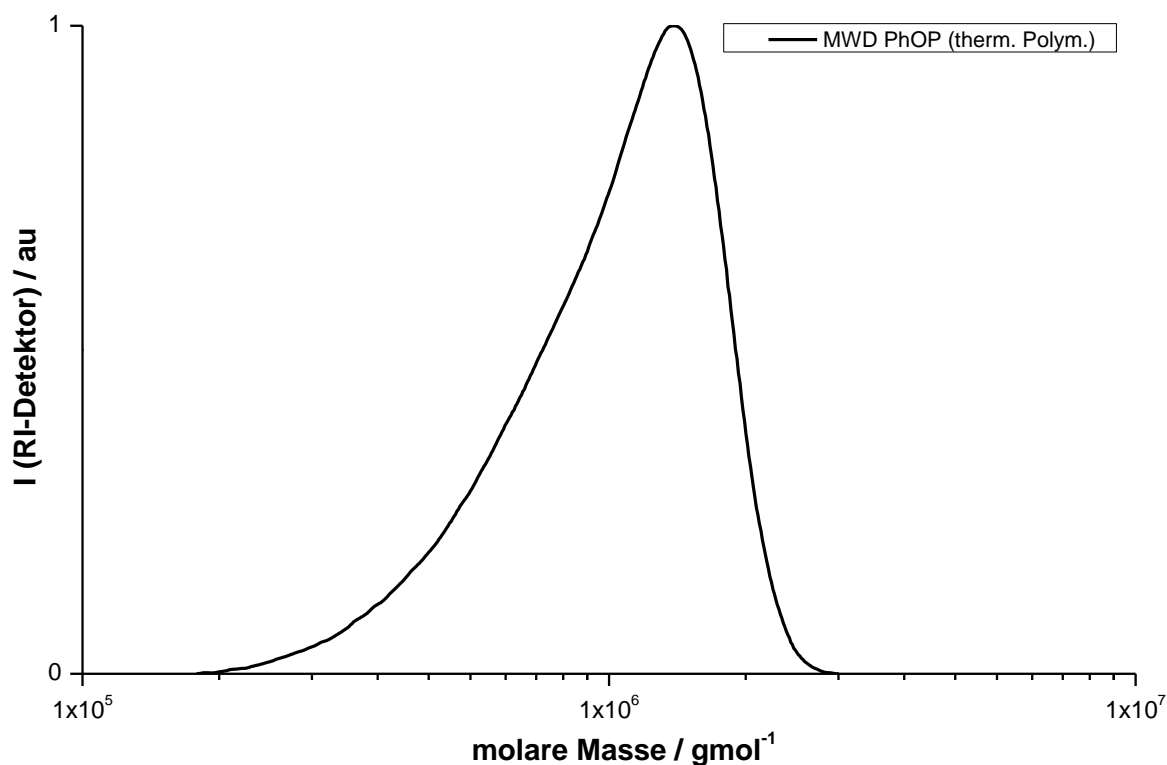
#### 4.1.2. Thermische Polymerisation von HCP

Die Synthese des Präkursorpolymers Polydichlorophosphazen (PDCP) erfolgte im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich durch die thermische Polymerisation des cyclischen Trimers Hexachlorocyclophosphazen (HCP). Der zugehörige Mechanismus ist in 2.3.2 beschrieben und die Synthesen selbst wurden in der in 4.1.1 beschriebenen Apparatur wie folgt durchgeführt. Typischerweise wurden 5 g HCP unter Schutzgas in eine ausgeheizte Ampulle überführt und die Ampulle im Anschluss evakuiert. Die Polymerisation erfolgte bei 250 °C.

Für eine solche Menge an HCP ( $m(\text{HCP}) = 5 \text{ g}$ ) lag die ideale Reaktionsdauer bei ca. 16 Stunden. Für den gewählten Zeitraum ließ sich so eine Ausbeute von rund 40 % der Gesamtmasse an Monomer erhalten. Zudem konnte beobachtet werden, dass bei Verwendung einer Ampulle, die bereits ein- oder maximal zweimal benutzt wurde, ein nahezu unvernetztes Polymer erhalten wurde. Dies war allerdings nur der Fall, wenn äußerst reines Monomer verwendet wurde. Bei einer Abweichung der genannten Parameter konnte lediglich eine vollkommene Vergelung der Polymermischung beobachtet werden. Dies zeigte, wie empfindlich der Polymerisationsprozess vor allem im Hinblick auf eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist.

Das aus der rein thermischen Polymerisation des HCP - ohne Katalysator - erhaltene Produkt zeichnete sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Für die Molekulargewichtsbestimmung musste das Polymer jedoch zunächst in eine stabile Form überführt werden, um nachträgliche Vernetzungs- oder Abbaureaktionen des Polymers auszuschließen. Dies geschah durch Substitution der Chloratome am Phosphor durch geeignete Alkoholate. Im Folgenden wurde für die Analysen das bis-methoxyethoxyethanol-substituierte Polyphosphazen Poly-[bis(2-(2-methoxyethoxy)-ethoxy)]phosphazen (MEEP) verwendet. Die Messungen der Molekulargewichte erfolgten im SEC-System, in dem Dimethylformamid (DMF) als Eluent eingesetzt wurde, da dieses Lösungsmittel aufgrund der höheren Polarität im Vergleich zu Tetrahydrofuran (THF; 2. SEC-System; siehe 6.3.1) Agglomeratbildungen der Ketten stärker unterdrückt. Weiterhin musste das Dekomplexierungsmittel Lithiumbromid (LiBr) zugegeben werden, um zusätzlich zur Desagglomeration der Ketten beizutragen und etwaige Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial zu unterdrücken.

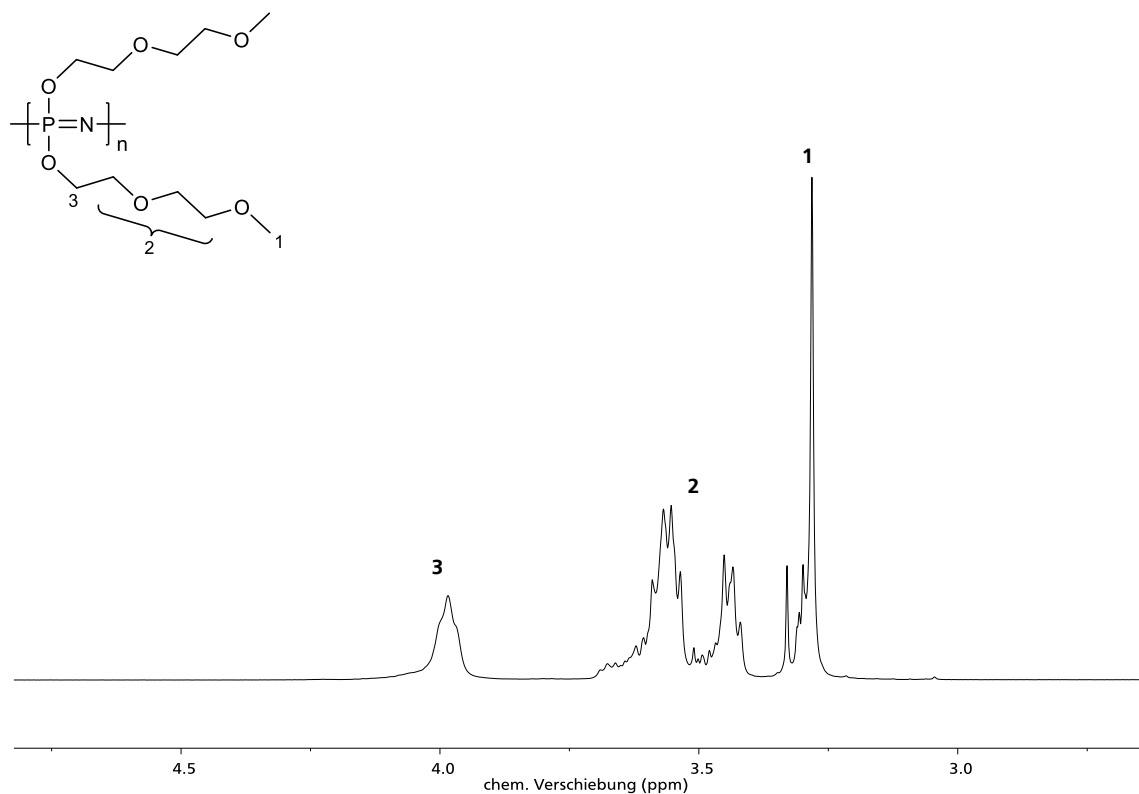
Für die Analysen mittels Lichtstreuung wurde dagegen das Poly-[bisphenoxy]phosphazen (PhOP) eingesetzt. Dieses Polymer neigte aufgrund der sterisch anspruchsvollen Phenoxygruppen weniger zu intramolekularen Wechselwirkungen oder Wechselwirkungen mit den verwendeten Säulenmaterialien. Die Messungen des PhOP waren ohne Dekomplexierungsmittel in Tetrahydrofuran (THF) möglich. Bei stärker zur Agglomeration neigenden Polyphosphazenderivaten machte insbesondere die Zugabe des Salzes eine Verwendung des Lichtstreuendetektors unmöglich.



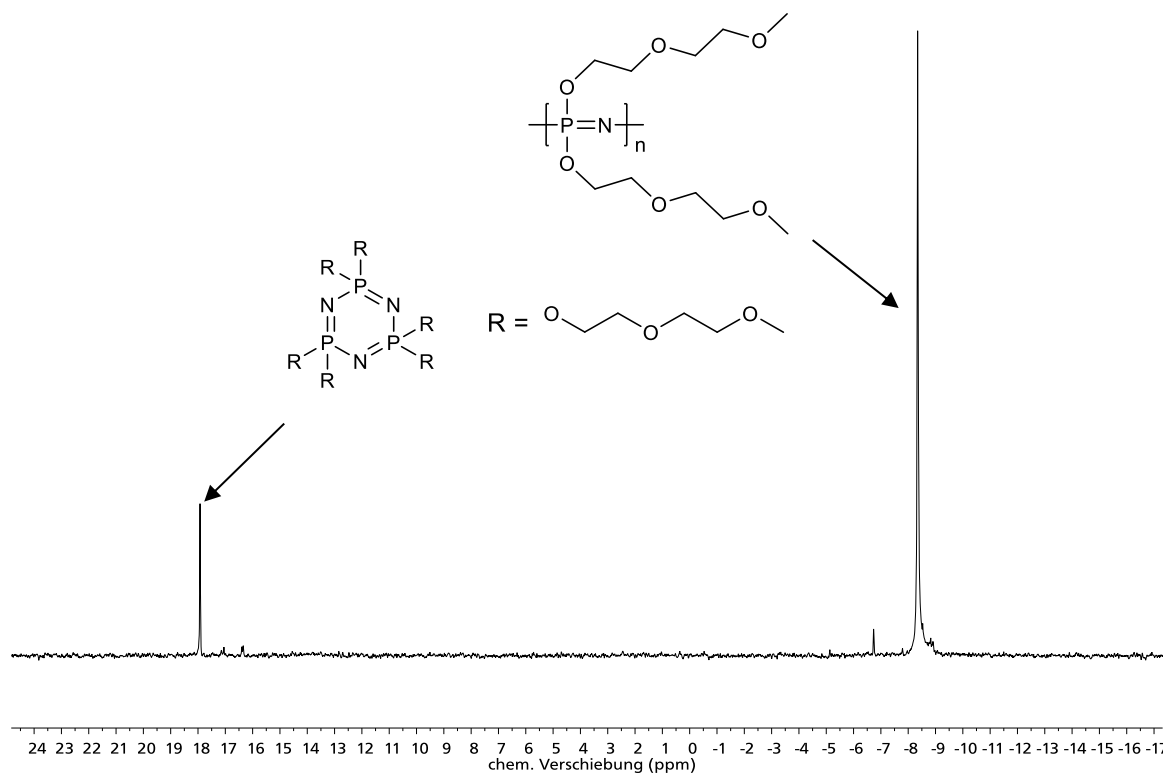
**Abbildung 14:** Darstellung der Molmassenverteilung des MEEPs das aus PDCP aus einer rein thermischen Polymerisation synthetisiert wurde. Verwendet wurde ein SEC-Setup mit DMF als Eluent und LiBr als Dekomplexierungsmittel. Zur Kalibration wurden PMMA-Standards eingesetzt.

Die Analyse mittels SEC in DMF mit Lithiumbromidzusatz ( $3 \text{ g L}^{-1}$ ) zeigt eine zahlenmittlere Molmasse von  $M_n = 8,9 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  und eine gewichtsmittlere Molmasse von  $M_w = 1,1 \cdot 10^6 \text{ g mol}^{-1}$  relativ zu PMMA für das MEEP. Somit errechnet sich eine Dispersität von  $\bar{D} = 1,22$ , die Molmassenverteilung ist in **Abbildung 14** dargestellt. Im Vergleich zu in der Literatur beschriebenen SEC-Messungen weist diese Probe eine geringere Dispersität bei realistischen Molmassen auf. Es ist zu beachten, dass der zur Analyse verwendete SEC-Säulensatz eine obere Trenngrenze von  $1,0 \cdot 10^6 \text{ g mol}^{-1}$  aufweist. Eine vollständige Auftrennung der Probe ist somit zu hinterfragen, wie auch die folglich fehlerbehaftete Dispersität. Es zeigt sich jedoch, dass ultrahochmolekulare Produkte durch eine rein thermische Polymerisation von HCP erhalten werden können.

Die weitere Analyse des Polymers erfolgte mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie. Die Zuordnung der Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnte in Anlehnung an die Literatur durchgeführt werden und ist in **Abbildung 15** dargestellt.<sup>[140]</sup>



**Abbildung 15:** Darstellung eines typischen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des MEEPs aus thermischer Polymerisation. Zuordnung:  $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung 3,28 (1- $\text{CH}_3$ ), 3,4-3,7 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 3,9-4,14 (m, 3- $\text{CH}_2$ ).



**Abbildung 16:** Typisches  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K) des MEEPs aus rein thermischer Polymerisation. Das Signal bei -8 ppm wird dem alkoholsubstituierten Phosphoratom des Polymerrückgrats zugeordnet. Das Signal bei 18 ppm wird dem alkoholsubstituierten Phosphoratom des Trimers zugeordnet.

---

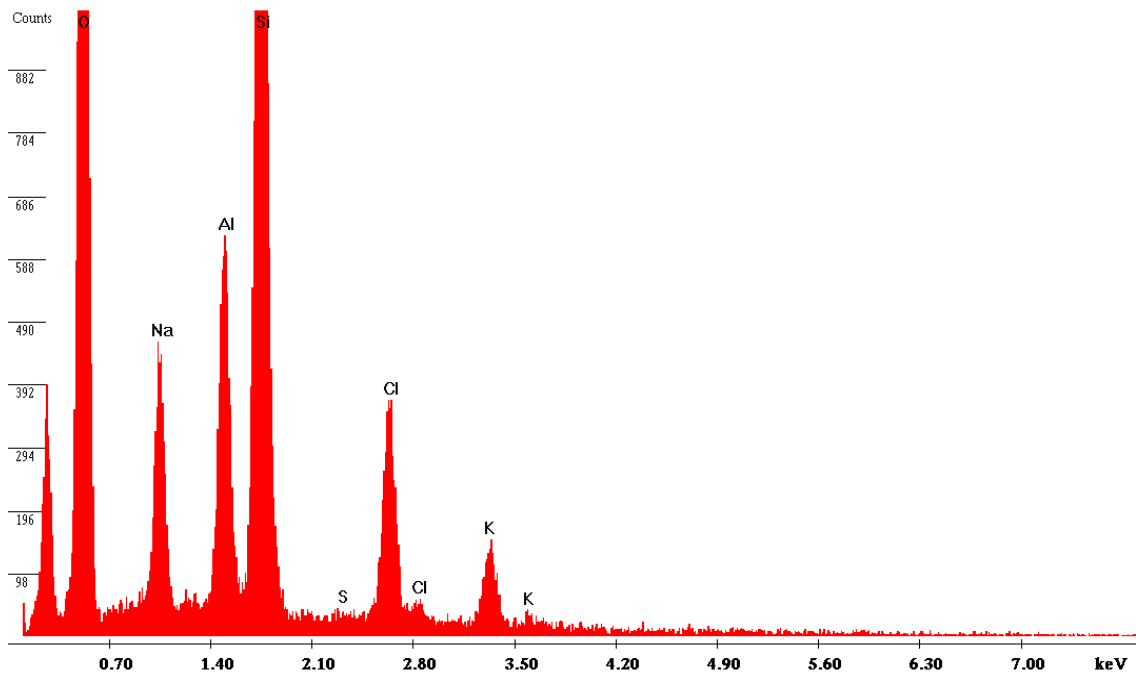
Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in **Abbildung 16** zeigt ein scharfes Signal bei einer chemischen Verschiebung von -8 ppm. Dieses Signal kann dem alkoholsubstituierten Phosphoratom des *backbones* zugeschrieben werden. Das zweite scharfe Signal bei einer chemischen Verschiebung von +18 ppm wird dem alkoholsubstituierten cyclischen Trimer HCP zugeordnet, das trotz der Aufreinigung mittels Sublimation noch in der Polymerisationsmischung verbleibt und anschließend nicht vollständig entfernt werden kann. Bei dieser Polymerisationsmethode beträgt der Anteil an verbliebenem Monomer 10 %.

Die Beurteilung dieser Polymerisationsmethode anhand der erzielten Ergebnisse führt zu dem Schluss, dass sowohl die Reaktionszeiten von zum Teil mehr als 16 Stunden, als auch die beobachtete Anfälligkeit gegenüber Verunreinigungen im Monomer und am Glas, erhebliche Einschränkungen für die Anwendbarkeit bedeuten. Außerdem ist die Ausbeute mit maximal 40 % recht gering und das überschüssige Monomer kann zudem nicht vollständig entfernt werden. Die Skalierbarkeit der Reaktion stellt darüber hinaus ein zusätzliches Problem dar. Weitere durchgeführte Experimente konnten zeigen, dass eine Erhöhung der Monomermasse die Reaktionszeit unvorhersehbar verlängert und so nahezu ausschließlich zu vollständig vernetzten Produkten oder sehr niedrigen Umsätzen führt. Da bereits zuvor Hinweise darauf gefunden werden konnten, dass die Beschaffenheit des Glases Einfluss auf den Reaktionsverlauf nimmt, wurden Untersuchungen der Zusammensetzung der Glasoberfläche angestrebt.

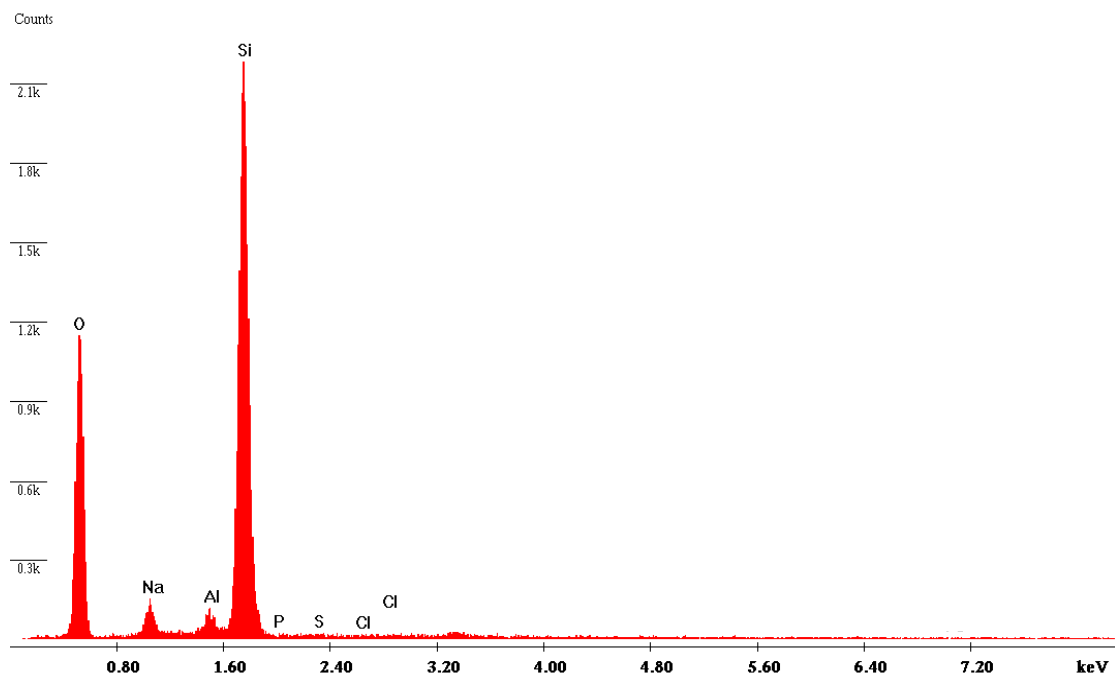
#### 4.1.3. Einfluss der Qualität des Glases

Bei genauerer Betrachtung der Polymerisationsapparatur konnte festgestellt werden, dass das Glas der Ampulle eine optische Veränderung eingeht, nachdem es für längere Zeit der heißen Polymerisationsmischung ausgesetzt war. Zu beobachten war dies an Trübungen der Glaswände, insbesondere im unteren Bereich der Ampullen. Da in der Literatur angedeutet war, dass die Qualität des Glases Einfluss auf die Polymerisation nimmt und eine zunächst unvermittelte Vernetzung des PDCP beobachtet werden konnte, wurden die Veränderungen im Glas mittels Rasterelektronenmikroskop REM untersucht. Zur Analyse der Zusammensetzung des Glases wurden energiedispersive Röntgenspektren (EDX-Spektren) aufgenommen und analysiert. Das Spektrum der Innenseite des Glases, wurde in **Abbildung 17** und das Spektrum, der Außenseite des Glases wurde in **Abbildung 18** dargestellt.





**Abbildung 17:** Auswertung der EDX-Messungen an der Innenseite der Glasampulle. Der Boden der Ampulle wurde hierzu abgetrennt und mit Aluminiumklebeband leitend mit dem REM-Probenhalter verbunden, um eine Oberflächenaufladung des Glases zu minimieren. Die Messung zeigt, dass im Vergleich zur Messung der Außenseite (**Abbildung 18**) eine erhöhte Konzentration an Aluminium und Chlor an den optisch veränderten Stellen im Glas vorliegt.



**Abbildung 18:** Auswertung der EDX-Messungen an der Außenseite der Glasampulle. Der Boden der Ampulle wurde hierzu abgetrennt, mit Aluminiumklebeband leitend mit dem REM-Probenhalter verbunden, um eine Oberflächenaufladung des Glases zu minimieren. Es sind die für Borosilikatglas erwarteten Signale für Sauerstoff, Natrium, Aluminium und Silizium nachweisbar. Bor kann aufgrund der niedrigen molaren Masse nicht detektiert werden.

---

Zu beobachten ist, dass beim Vergleich des Inneren der Ampulle mit dem Äußeren das Verhältnis der Signale von Aluminium und Chlor zu Silizium verschoben ist. Die Vermutung liegt nahe, dass es zur Freilegung von Aluminiumionen an der Oberfläche des Glases durch die Reaktion oder den Reinigungsprozess kommt. Die Zusammensetzung eines typischen Borosilikatglases wird in der Literatur mit 81 % Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ); 13 % Bortrioxid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), 4 % Alkalioxide ( $\text{Na}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{O}$ ) und 2 % Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) angegeben.<sup>[170]</sup> Außerdem werden an der Innenseite des Glases Chloridionen nachgewiesen, die an der Außenseite der Ampulle nicht vorhanden sind. Da der katalytische Effekt des Aluminiumtrichlorids  $\text{AlCl}_3$  bereits erwiesen ist, induzieren die freigelegten Aluminiumionen und Chlorionen möglicherweise eine Beschleunigung der Polymerisation. Deren Konzentration an der Oberfläche des Glases ist starken Schwankungen unterworfen, daher lässt sich dieser Effekt nicht quantifizieren und äußert sich in einer unkontrollierten und spontanen Vernetzung des Produktes.

Zudem ist zu beobachten, dass dieser Effekt dazu führen kann, dass auch die katalytische Polymerisation des HCP in stark angegriffenen Ampullen innerhalb kürzester Zeit ein vollständig vernetztes Produkt liefert. Durch die Unvorhersehbarkeit der Veränderung des Glases ist keine Kontrolle der Polymerisation möglich, so wurde im Verlauf dieser Arbeit dazu übergegangen, das Glas regelmäßig zu erneuern, um dessen Einfluss möglichst gering zu halten.

Da bereits die Glasoberfläche einen Einfluss auf die Polymerisationskinetik nimmt, wurden die konventionellen teflummantelten Rührkerne durch in Quarzglas eingeschmolzene Rührkerne ersetzt. Diese sind resistent gegenüber dem Reaktionsmedium. Folglich können sie mehrmals verwendet werden, ohne dass ein Einfluss auf die Polymerisation verzeichnet wird. Da unter Verwendung der Quarzglasrührkerne eine reproduzierbare Polymerisation möglich war, ist es naheliegend, dass tatsächlich die Zusätze im Borosilikatglas verantwortlich für die Beschleunigung der Polymerisation sind. Das Quarzglas, das nur aus Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) besteht, hat keinen katalytischen Effekt.

Die Konstruktion der gesamten Ampulle war aufgrund der Ermangelung von adäquaten Verschlussmöglichkeiten für Geräte aus Quarzglas nicht möglich.

Es zeigte sich, dass die thermische ringöffnende Polymerisation von HCP höchst empfindlich gegenüber Verunreinigungen und Fremdstoffen ist. Aufgrund dessen wurden weitere Untersuchungen zu den Reaktionsbedingungen durchgeführt.

---

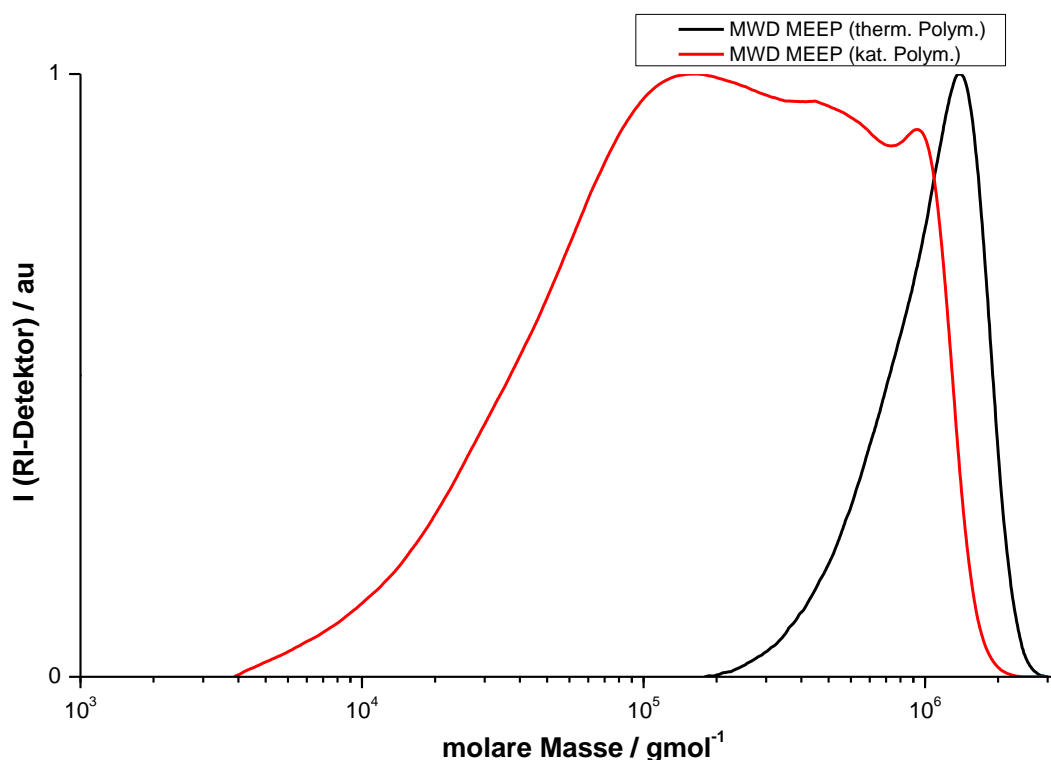
#### 4.1.4. Katalytische Polymerisation von HCP

Zur Katalyse der ringöffnenden Polymerisation von Hexachlorocyclophosphazen können verschiedene Lewis-Säuren oder auch komplexere Katalysatorsysteme wie durch Carborananionen stabilisierte Silyliumionen verwendet werden. Das im Rahmen dieser Arbeit praktikabelste Katalysatorsystem stellt jedoch die Lewis-Säure Aluminiumtrichlorid ( $\text{AlCl}_3$ ) dar. Diese Verbindung zeichnet sich gegenüber anderen Lewis-Säuren wie Bortrichlorid  $\text{BCl}_3$  dadurch aus, dass es bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegt und durch Sublimation im Vakuum bis zur notwendigen Reinheit aufgereinigt werden kann.

Zur Vorbehandlung des Katalysators wird dieser im Vakuum bei mindestens  $10^{-2}$  m bar und  $180^\circ\text{C}$  sublimiert und daraufhin unter Schutzgas gelagert. Einer Polymerisationsmischung wird anschließend 1 wt-%  $\text{AlCl}_3$  zugesetzt und die Mischung in der in 4.1.1 beschriebenen Apparatur in einer evakuierten Ampulle auf  $240^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach einer Reaktionsdauer von 1,5 h konnte ein Anstieg der Viskosität der Reaktionsmischung mittels Drehmomentüberwachung des Magnetrührers detektiert werden. Ab diesem Punkt wird die Reaktionsmischung regelmäßig in fünfminütigen Zeitabständen kontrolliert. Kurz bevor die Reaktionsmischung nicht mehr fließfähig ist, wird die Ampulle aus der Apparatur entfernt und nach Abkühlen das Polymerisat durch Vakuumsublimation des HCP aufgereinigt. Nach der Umsetzung mit dem gewünschten Alkoholat kann das Polyphosphazen mittels SEC und NMR-Spektroskopie untersucht werden. Die Ausbeute an Polyphosphazen beträgt ca. 80 %.

Die Molmassenverteilung der Probe aus katalysierter Polymerisation ist in **Abbildung 19** vergleichend zur thermisch durchgeführten Polymerisation dargestellt. Dabei zeigt sich eine sehr breite Molmassenverteilung von  $\bar{D} = 4,3$  (rote Kurve), die auf einen  $M_n$  von  $7,52 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$  und einen  $M_w$  von  $3,22 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  zurückzuführen ist.

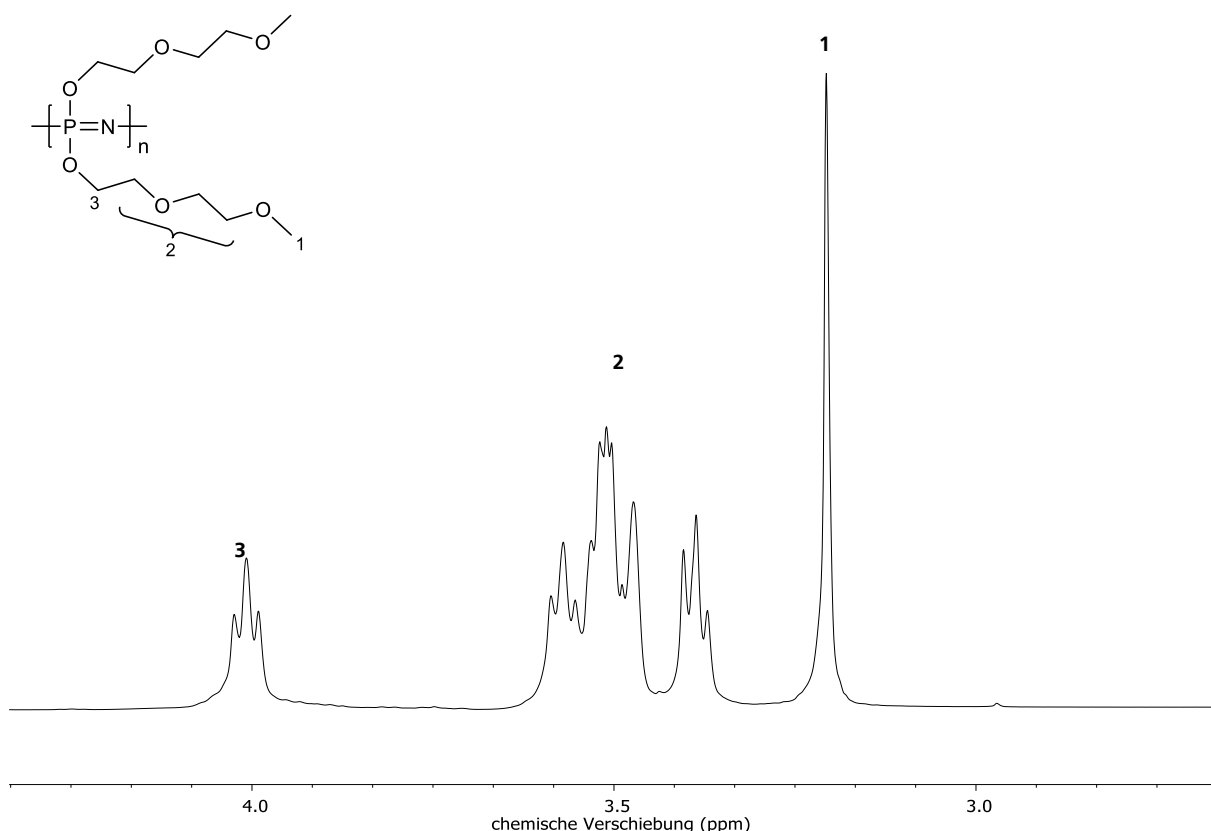
Im Vergleich zur Molmassenverteilung des Polymers aus der rein thermischen Polymerisation des HCPs ist festzustellen, dass durch den Einfluss des Katalysators die Reaktionszeit auf einen Bruchteil reduziert und die Ausbeute erheblich gesteigert werden kann. Das zahlenmittlere Molekulargewicht des erhaltenen Produkts fällt jedoch um ein Vielfaches geringer aus. Die Dispersität scheint vergleichsweise hoch, wobei hier auf die obere Trenngrenze des Säulensatzes verwiesen werden muss.



**Abbildung 19:** Darstellung der Molmassenverteilung des MEEPs in DMF/LiBr, das aus PDCP aus einer katalytischen Polymerisation synthetisiert wurde (rot). Zum Vergleich ist auch die in **Abbildung 14** dargestellte Molmassenverteilung des mittels rein thermischer Polymerisation hergestellten MEEP aufgetragen (schwarz).

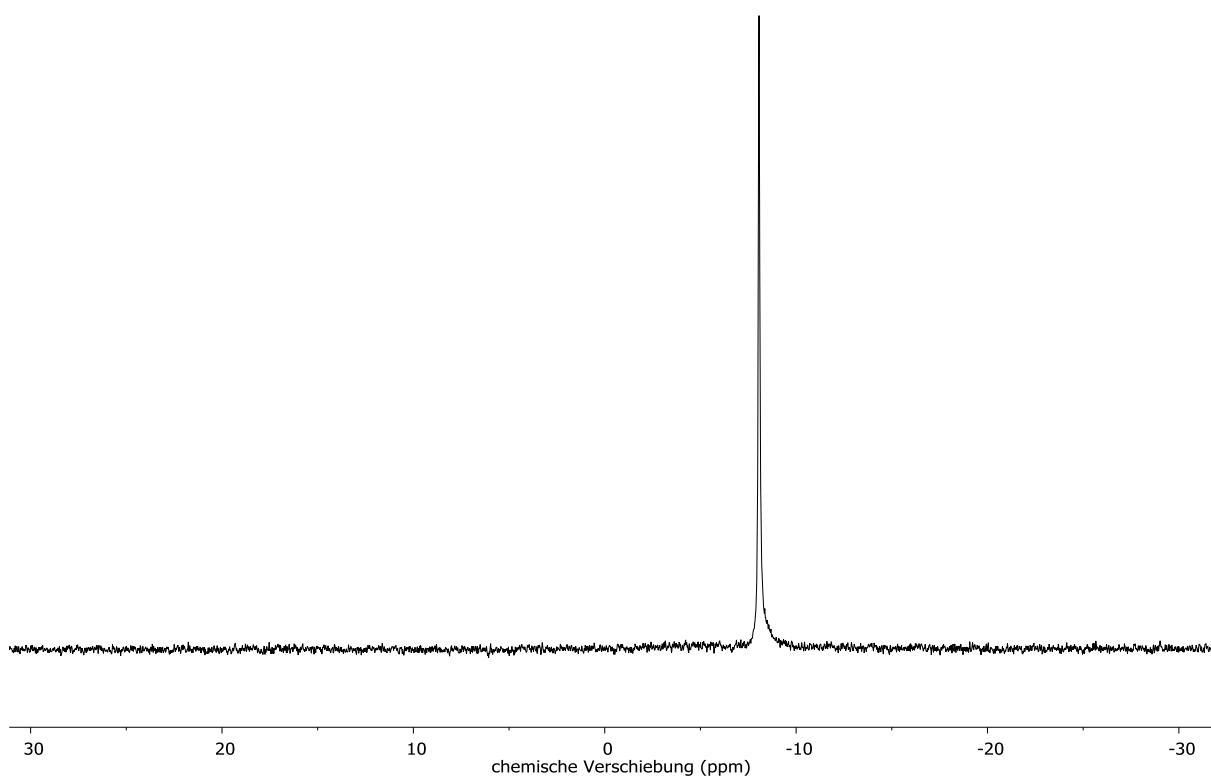
Eine Begründung für die unterschiedlichen Molmassenverteilungen kann in der postulierten Wirkung des Katalysators gefunden werden. Die Abnahme des mittleren Molekulargewichts des Polymers aus der katalysierten Reaktion relativ zum Polymer aus der nicht-katalysierten Reaktion deutet darauf hin, dass der Katalysator nicht die Reaktion beschleunigt, sondern vielmehr die Anzahl der gleichzeitig polymerisierenden Ketten erhöht. Dies würde dazu führen, dass die Menge an Monomer pro wachsende Kette abnimmt und somit im Mittel geringere Molekulargewichte erreicht werden. In der Literatur ist dagegen beschrieben, dass kein direkter Zusammenhang zwischen der Kettenlänge und der Katalysatorkonzentration besteht. Der genaue Mechanismus zur Wirkweise des Katalysators ist bis heute unbekannt. Es wird jedoch postuliert, dass durch die Zugabe des Katalysators die assoziierte Phosphor-Chlor-Bindung im HCP geschwächt wird und so die Dissoziation der Bindung nach dem in 2.3.2 beschriebenen Mechanismus begünstigt wird.<sup>[114]</sup> Dies würde dann zu einer Erhöhung der Anzahl der gleichzeitig wachsenden Ketten führen, ohne dass das Aluminiumtrichlorid als Initiator wirkt. Da vermutlich ein Gleichgewicht zwischen aktiven Ketten und inaktiven Ketten besteht und jede Monomereinheit zu jeder Zeit eine neue Kette starten kann, resultiert daraus eine breite Molmassenverteilung.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Polymers aus **Abbildung 20** ist identisch mit dem in **Abbildung 15** dargestellten Spektrum des aus der rein thermischen Polymerisation des HCP hervorgegangenen Polymers. Ein wesentlicher Unterschied ist in der Auflösung der Spektren zu finden. Aufgrund der besseren Löslichkeit des Polymers aus der katalysierten Reaktion können deutlich schärfere Signale erhalten werden. Weiterhin kann kein substituiertes HCP-Trimer nachgewiesen werden.



**Abbildung 20:** Darstellung eines typischen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums des MEEPs aus katalytisch-thermischer Polymerisation. Zuordnung: <sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung 3,28 (1-CH<sub>3</sub>), 3,4-3,7 (m, 2-CH<sub>2</sub>), 3,9-4,14 (m, 3-CH<sub>2</sub>).

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Polymers in **Abbildung 21** dagegen zeigt das für MEEP charakteristische scharfe Signal bei einer chemischen Verschiebung bei -8 ppm, das dem alkoholsubstituierten Phosphoratom des *Backbones* zugeordnet werden kann. Das Signal des substituierten Trimers bei +18 ppm ist nicht auszumachen. Dies wird auf den höheren Umsatz, der mit dieser Methode erreicht werden kann, zurückgeführt. Die Aufreinigung der Polymerisation durch Sublimation ist hier effizienter, was auch damit erklärt werden kann, dass die Polymerisationsmischung am Boden der Ampulle bei dieser Methode nicht auskristallisiert und somit das überschüssige HCP leichter entfernt werden kann.



**Abbildung 21:** Typisches  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des MEEP aus katalytisch thermischer Polymerisation. Das Signal bei -8 ppm wird dem alkoholsubstituierten Phosphoratom des Polymerrückgrats zugeordnet.

Aufgrund der höheren Ausbeute, der geringeren Reaktionszeiten und der Reproduzierbarkeit wird im Verlauf dieser Arbeit weitgehend die katalytische Polymerisation des HCP verwendet, um das Präkursorpolymer PDCP zu generieren. Die bessere Reproduzierbarkeit hängt nicht zuletzt mit dem Einfluss des Glases zusammen, der bei dieser Methode weitaus geringer ist als bei der rein thermischen Polymerisation. Die Vermutung liegt nahe, dass durch das bei dieser Polymerisationsmethode bereits zuvor zugesetzte Aluminiumtrichlorid die vergleichsweise geringe Menge des Katalysators an den Wänden der Borosilikatglasampullen kaum Einfluss auf die Polymerisationskinetik nimmt.

---

#### 4.1.5. Untersuchung der Reaktionsbedingungen der katalytischen Polymerisation von Hexachlorocyclophosphazen

Die Ergebnisse in Abschnitt 4.1.5 wurden im Rahmen einer Masterthesis unter meiner Betreuung im Zeitraum vom 15. Januar bis zum 17. Juli 2018 von BASTIAN BREHM angefertigt. Die Arbeit ist unter dem Titel „Untersuchung der Reaktionsbedingungen der thermischen Polymerisation von Hexachlorocyclophosphazen“ an der Technischen Universität Darmstadt einzusehen.

Im Rahmen der Arbeit wurden verschiedene Polymerisationsmethoden des HCP evaluiert und auch die Stabilität des erhaltenen Polydichlorophosphazens (PDCP) in Lösung und als Feststoff analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass durch Zugabe von Aluminiumtrichlorid eine Polymerisation bereits bei 180 °C einsetzt. Darauf aufbauend wurden Versuche durchgeführt, die nahelegten, dass bei der katalytischen Polymerisation ein Gleichgewicht zwischen aktiven und inaktiven Polymerketten vorlag. Es konnte angenommen werden, dass dem Effekt der Lewis-Säure keine gerichtete Initiierung zugrunde liegt und somit eine Vernetzung des Produkts nicht ausgeschlossen werden konnte, wie es die Literatur bis dahin beschreibt.

Weiterhin wurde eine thermische Polymerisation des HCPs im Lösungsmittel 1,3,5-Trichlorbenzol (TCB) etabliert, was Umsätze von 70 % des Trimers bei einer Reaktionszeit von 42 h ermöglicht. Jedoch zeigten die so erhaltenen Polymere um den Faktor 10 geringere Molekulargewichte als die der katalytischen Polymerisation in Masse.

Zusätzlich konnten Angaben aus der Literatur widerlegt werden, wonach eine Zersetzung des PDCPs in THF unvermeidbar ist. In vollständig entgastem und getrocknetem THF konnte die Stabilität des PDCPs in Lösung über 28 Tage mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie gezeigt werden. Außerdem konnte eine Zersetzung des Polymers beim Fällern in *n*-Hexan beobachtet werden, sobald das Polymer ohne Katalysator in Masse hergestellt wurde.

Durch Analysen mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie und einem internen Standard konnte weiterhin eine verzögerte Relaxation der Phosphoratome im *Backbone* der Polyphosphazene nachgewiesen werden. Für einen quantitativen Vergleich anhand der Spektren musste dies einbezogen werden. Diese Masterthesis legte somit den Grundstein für genauere Einblicke in die komplexe Synthese von Polydichlorophosphazen aus Hexachlorocyclophosphazen, dem Verhalten des cyclischen Trimers und des Polymers in Lösung.

Anhand der durchgeführten Versuche konnten die zuvor beschriebenen Parameter zur katalytischen Polymerisation etabliert werden, die dann bei den Versuchen dieser Dissertation verwendet wurden. Es wurde anhand der Untersuchungen und aufgrund der Praktikabilität und guten Reproduzierbarkeit die Polymerisation in Masse mit einem Zusatz von 5 wt-% Aluminiumtrichlorid als Verfahren zur Generierung des polymeren Präkursors PDCP ausgewählt.

---

#### 4.1.6. Zusammenfassung zur Evaluation des Polymerisationsverfahrens

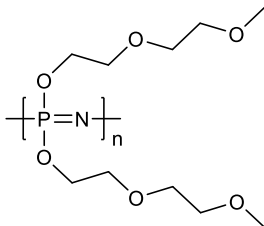
Zunächst wurden im Rahmen dieser Arbeit Polyorganophosphazene erzeugt, deren Rückgrat rein thermisch oder katalytisch-thermisch aus HCP polymerisiert werden konnte. Der Vergleich der daraus resultierenden Molmassenverteilungen zeigte, dass wie in der Literatur beschrieben, mit der rein thermischen Polymerisation sehr hohe mittlere Molekulargewichte ( $>10^6 \text{ g mol}^{-1}$ ) erreicht werden konnten. Dagegen wiesen Polyphosphazene aus katalytisch-thermischer Polymerisation geringere mittlere Molekulargewichte ( $\sim 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ ) auf.

Die Evaluation des entwickelten Polymerisationsaufbaus zeigte jedoch auch, dass eine reproduzierbare Polymerisation ohne Zusatz von Katalysatoren nur dann möglich ist, wenn Glasapparaturen verwendet werden, deren Glas nicht durch vorherige Polymerisationsreaktionen beschädigt wurde. Anhand dieser Beobachtung wurden EDX gestützte REM-Messungen an beschädigten Stellen des Glases durchgeführt und so eine Veränderung der Oberfläche des Glases durch die Reaktionen nachgewiesen. Es wurden Hinweise darauf gefunden, dass bei wiederholtem Einsatz Aluminiumionen, die im Borosilikatglas vorliegen, freigelegt wurden und beim Erhitzen des HCPs Aluminiumchloridspezies ausbildeten, die die Polymerisationsreaktion unkontrolliert beschleunigen konnten. Die rein thermische Polymerisation wurde demnach als zu empfindlich eingestuft und im weiteren Verlauf der Arbeit eine katalytisch-thermische Polymerisation des HCP bevorzugt. Die gewählte Katalysatorkonzentration für die Polymerisation von HCP in Masse beträgt 5 wt-% Aluminiumtrichlorid. Diese Konzentration wurde im weiteren Verlauf der Arbeit beibehalten.



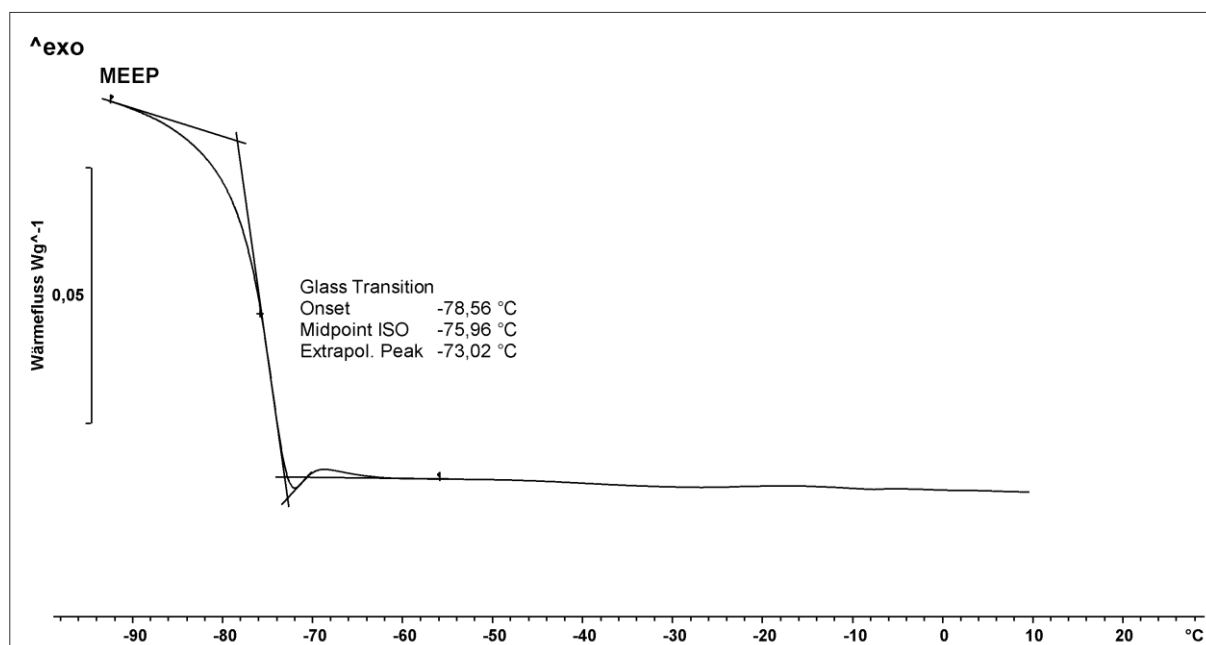
## 4.2. Evaluation monosubstituierter Polyphosphazene

### 4.2.1. Poly[bis-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] MEEP



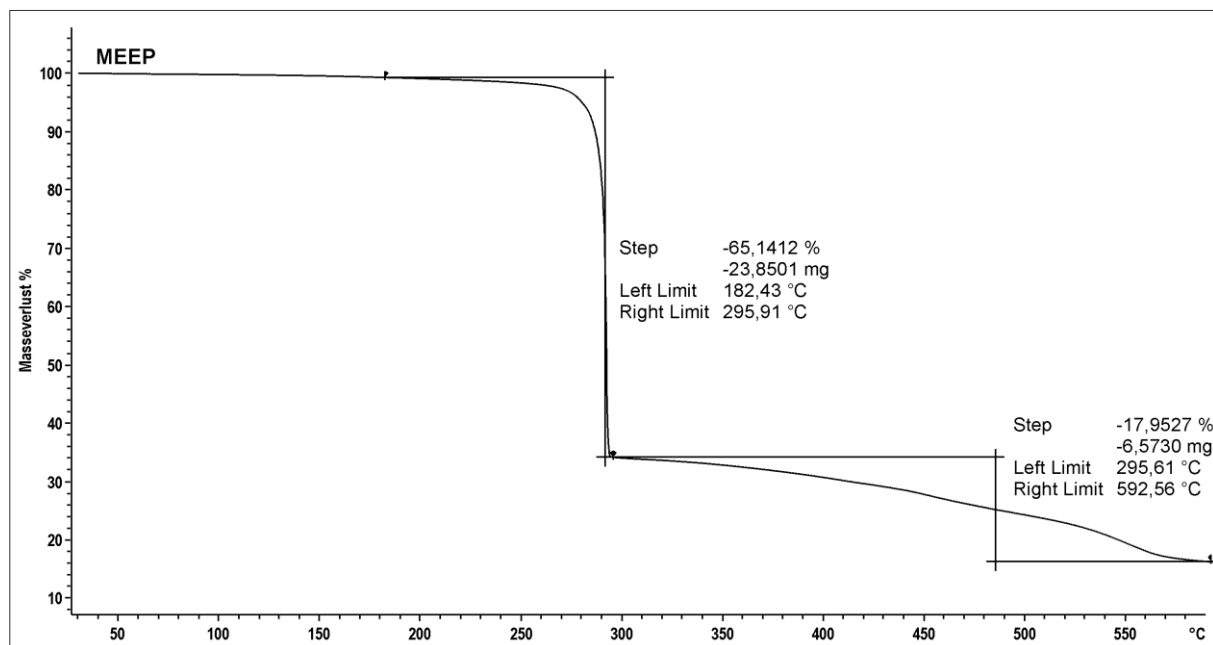
**Abbildung 22:** Darstellung der molekularen Struktur des Poly[bis-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen]s MEEP.

Im Kontext der Aufgabenstellung dieser Dissertation wird das Poly[bis-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (MEEP, **Abbildung 22**) aufgrund seiner lithiumleitenden Eigenschaften als Ausgangspunkt genommen. Das im Folgenden als MEEP bezeichnete Polymer zeichnet sich als oligoethersubstituiertes Polyphosphazen mit brauner Farbe und hongiartiger Konsistenz aus. Dieses vollkommen amorphe Polymer weist eine niedrige Glasübergangstemperatur ( $T_g = -76\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) auf. Diese wird durch Thermoanalyse des Polymers mittels DSC nachgewiesen. Das zugehörige Thermogramm ist in **Abbildung 23** dargestellt. Das Polymer kann sowohl mit der thermischen als auch mit der katalytischen Polymerisation erhalten werden, jedoch wurde aufgrund der Praktikabilität und Reproduzierbarkeit die katalytische Polymerisation ausgewählt. Die Diskussion der Molmassenverteilung des hier beschriebenen Polymers ist Abschnitt 4.1.4 zu entnehmen.



**Abbildung 23:** Ausschnitt des Thermogramms der DSC-Messung des Poly[bis-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] MEEP. Die dargestellte Kurve entspricht einem Ausschnitt des zweiten Heizlaufs von  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  der Messungen unter Stickstoff mit einer Heizrate von  $20\text{ K min}^{-1}$ , exotherme Vorgänge werden als positive Peaks dargestellt (2.HL;  $-120\text{ }^{\circ}\text{C} - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{N}_2$ ;  $20\text{ Kmin}^{-1}$ ; exo $^{\wedge}$ ). Es kann eine Glasübergangstemperatur mit Relaxationsphänomen bei einer Temperatur von  $T_g$  (MEEP) =  $-76\text{ }^{\circ}\text{C}$  nachgewiesen werden. Das Thermogramm zeigt keine Schmelztemperatur, das Polymer ist im gemessenen Temperaturbereich als vollkommen amorph einzuordnen.

Das Thermogramm zeigt im gesamten Messbereich (-110 °C bis 180 °C) keine Kristallisation und nur eine Glasübergangstemperatur. Darüber hinaus ist kein Einfluss der Kettenlänge auf die  $T_g$  für die ultrahochmolekulare Probe (UHMW) aus der rein thermischen Polymerisation und der Probe aus der katalytischen Polymerisation erkennbar. Durch weitere Analysen mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) des Polymers konnte ein mehrstufiger Abbauprozess für den Temperaturbereich 30 °C bis 600 °C unter Stickstoff nachgewiesen werden. Das Thermogramm der TGA-Messung des MEEP ist in **Abbildung 24** dargestellt.



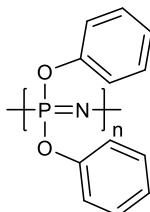
**Abbildung 24:** Thermogramm der TGA-Messung des Poly[bis-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazens] MEEP im Temperaturbereich von 30 °C bis 600 °C unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K min<sup>-1</sup>. Der Verlauf des Massenverlusts weist eine definierte Stufe mit einer Ausprägung von 65 % bei einer Temperatur von 250 °C auf. Im weiteren Verlauf erfolgt ein Abbau um weitere 18 % der Gesamtmasse. Bei der Maximaltemperatur von 600 °C verbleibt somit ein Rest von ca. 17 %, der als graphitfarben und aufgebläht beschrieben werden kann.

Die erste Stufe entspricht ca. 65 % der Probenmasse, während auf die zweite Stufe ein Massenverlust von 18 % entfällt. Insgesamt bleibt ein Rückstand von entsprechend 17 % der Probenmasse. Bei der Zersetzung unter Stickstoff entstehen aufgeschäumte, carbonisierte Proben, die eine sichtbare Kohleschicht ausbilden. Dies bestätigt phänomenologisch die in der Theorie angesprochene flammhemmende Wirkung des Polyphosphazens. Bei der stufenweisen Zersetzung kann angenommen werden, dass eine teilweise Depolymerisation zu verschiedenartigen Ringstrukturen stattfindet, ähnlich der Depolymerisationsreaktion, die für den Polymerisationsmechanismus beschrieben wurde. Möglicherweise könnte Monomer aus der Messzelle sublimieren.

Da die Molmassenverteilung der Polymere allein von der Polymerisationsmethode abhängt, soll an dieser Stelle auf die Abschnitte 4.1.2 und 4.1.4 verwiesen werden. Zu beachten ist, dass die oligoethersubstituierten Polyphosphazene beim Lösen in THF oder DMF kaum Veränderungen des Brechungsindex der Lösung bewirken. Dies hat zur Folge, dass die Signalintensität bei der Detektion mittels Brechungsindexdetektor (RI-Detektor) sehr gering ist. Eine Detektion mittels

UV-Absorption ist nicht möglich. Die Analyse des Polymers mittels  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ist für den Fall des MEEPs ebenfalls bereits in 4.1.2 und 4.1.4 diskutiert. Der einzige makroskopische Unterschied zwischen den Polymeren aus rein thermischer und katalytischer Polymerisation liegt in deren Haptik und Viskosität.

#### 4.2.2. Poly[bis-(phenoxy)phosphazen] PhOP

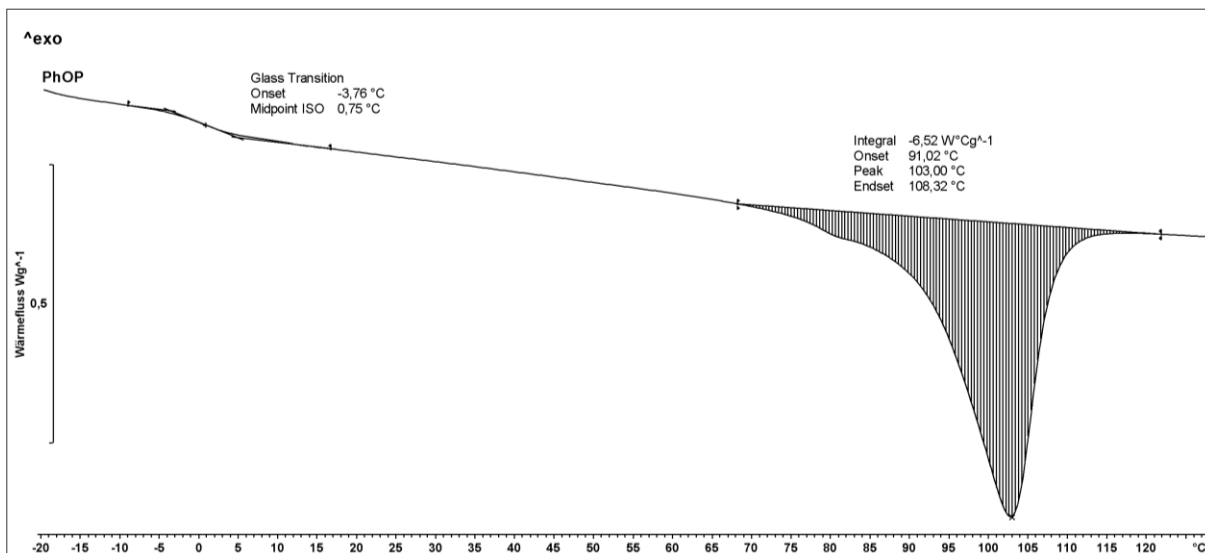


**Abbildung 25:** Darstellung der molekularen Struktur des Poly[bis-(phenoxy)phosphazen] PhOP.

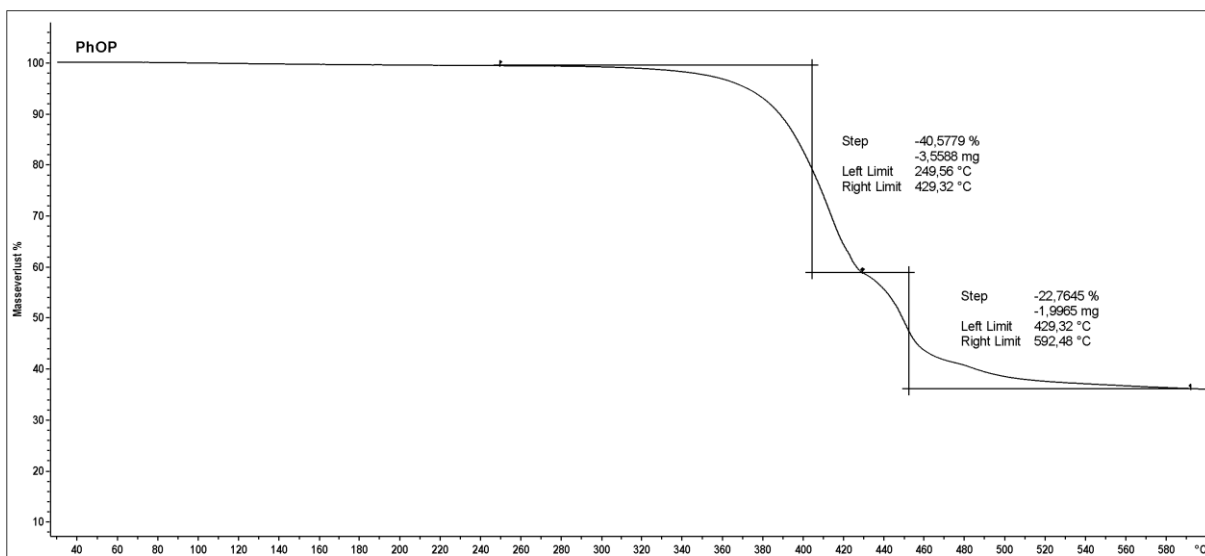
Im Zuge der Evaluation des Polymerisationssystems wurden auch phenoxysubstituierte Polymere (PhOP, **Abbildung 25**) über beide zuvor beschriebenen Methoden hergestellt. Da das thermische Verhalten der Polymere aus beiden Verfahren identisch ist, werden im Folgenden nur die Thermogramme des mittels katalytischer Polymerisation synthetisierten Polymers dargestellt. Das Polymer liegt, unabhängig von der Herstellungsmethode, bei Raumtemperatur als elastischer weißbeiger Feststoff vor und lässt sich im Gegensatz zum MEEP, das dialysiert werden muss, durch Fällung in einem Nichtlösungsmittel aufreinigen. Hierbei ist zu beobachten, dass das Polymer zunächst durch verbliebene Phenolreste rosa erscheint und erst nach mehrmaligem Fällern der Probe ein beiger Feststoff erhalten werden kann.

Das Thermogramm der DSC-Messung aus **Abbildung 26** zeigt für das Polymer eine Glasübergangstemperatur  $T_g(\text{PhOP}) = 0\text{ }^\circ\text{C}$  und einen Schmelzbereich  $T_m(\text{PhOP}) = 90\text{--}108\text{ }^\circ\text{C}$ . Es handelt sich somit um ein teilkristallines Polymer. Die höhere Glasübergangstemperatur des Polymers ist auf den höheren sterischen Anspruch der Phenoxyreste im Vergleich zu den Oligoethersubstituenten zurückzuführen. Die Phenoxyreste erhöhen die Rotationsbarriere des Polymerrückgrats und führen so zu einer Versteifung der Polymerketten. Aus diesen Faktoren resultiert eine höhere Glasübergangstemperatur.

Auch das Thermogramm der TGA zeigt, ähnlich dem Thermogramm des MEEPs, einen mehrstufigen Abbauprozess. Die Erklärung hierfür ist, analog zum MEEP, eine Depolymerisation zu sublimationsfähigen kleineren Spezies, gefolgt von einer Zersetzung unter Spaltung des *backbones*. Die höhere thermische Stabilität des Polymers ist im Kontext der Depolymerisation damit zu erklären, dass die phenoxysubstituierten Fragmente erst bei höheren Temperaturen als die oligoethersubstituierten Fragmente verdampfen. Alternativ könnte auch eine spätere Depolymerisation der Polymerkette der Grund sein. Dies würde bedeuten, dass die sterisch anspruchsvollere Phenoxygruppe eine bessere Abschirmung des *backbones* bedingt und dieser deshalb erst später abgebaut werden kann. Die Zersetzung des *backbones* führt zu einem Verkohlen der Probe, was mit den in der Theorie beschriebenen flamm-schützenden Effekten einhergeht. Das Thermogramm ist in **Abbildung 27** dargestellt.

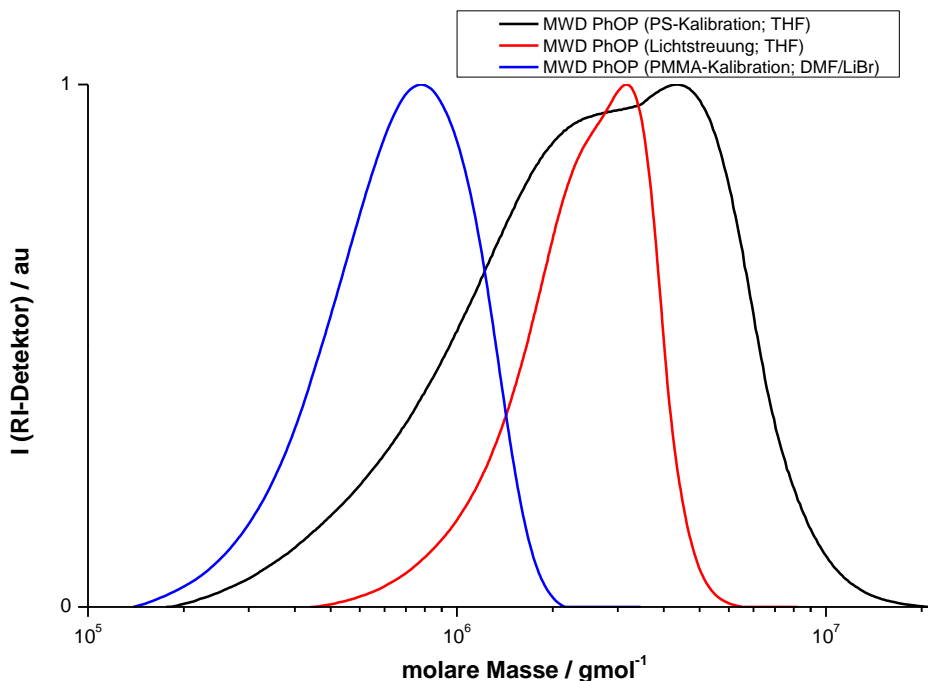


**Abbildung 26:** Ausschnitt des Thermogramms der DSC-Messung des Poly[bis-(phenoxy)phosphazens]s PhOP. Die dargestellte Kurve entspricht dem zweiten Heizlauf von -20 °C bis 130 °C der Messungen unter Stickstoff mit einer Heizrate von 20 K min<sup>-1</sup>, exotherme Vorgänge werden als positive Peaks dargestellt (2.HL; -120 °C – 150 °C; N<sub>2</sub>; 20 Kmin<sup>-1</sup>; exo<sup>^</sup>). Es kann eine Glasübergangstemperatur von T<sub>g</sub> (PhOP) = 0 °C nachgewiesen werden. Das Thermogramm zeigt weiterhin einen endothermen Vorgang, der einem Schmelzbereich zwischen T<sub>m</sub> (PhOP) = 90 - 108 °C zugeordnet werden kann. Dieses Polymer ist demnach teilkristallin.



**Abbildung 27:** Thermogramm der TGA-Messung des Poly[bis-(phenoxy)phosphazens]s PhOP im Temperaturbereich von 30 °C bis 600 °C unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von K min<sup>-1</sup> (30-600 °C; N<sub>2</sub>; 10 K min<sup>-1</sup>). Der Verlauf des Massenverlusts weist eine definierte Stufe mit einer Ausprägung von 41 % bei einer Temperatur von 300 °C auf. Im weiteren Verlauf erfolgt ein Abbau um weitere 21 % der Gesamtmasse. Bei der Maximaltemperatur von 600 °C verbleibt somit ein Rest von ca. 40 %, der als graphitfarben und aufgebläht beschrieben werden kann.

Die Analyse hinsichtlich der Molmassenverteilung erfolgt für dieses Polymer mittels SEC in THF und DMF. Da eine Analyse in THF und ohne Dekomplexierungsagens möglich ist, werden für dieses Polymer SEC-Messungen mit einem Lichtstreuendetektor (engl.: *multi-angle-laser-light-scattering* (MALLS)) durchgeführt. So kann ein absolutes Molekulargewicht der Proben ermittelt werden. Auch liegt die obere Trenngrenze des verwendeten Säulensatzes (siehe Abschnitt 6.3.1) bei  $10^7 \text{ g mol}^{-1}$  und zeigt eine bessere Auftrennung der hochmolekularen Proben. Zum Vergleich der Qualität der Messergebnisse sind in **Abbildung 28** die Molmassenverteilungen eines durch rein thermische Polymerisation hergestellten phenoxysubstituierten Polyphosphazens aufgetragen. In schwarz ist der Verlauf der Molmassenverteilung mit THF als Eluent und Kalibration anhand von PS-Standards dargestellt. Die rote Kurve entspricht der gleichen Messung, jedoch wurde das angegebene gewichtsmittlere Molekulargewicht anhand einer absoluten Molmassenbestimmung mittels Lichtstreuung ermittelt. In Blau ist der Verlauf für das DMF System mit Lithiumbromid als Dekomplexierungsagens und einer Kalibration gegen einen PMMA-Standard aufgezeigt. Die zugehörigen Elugramme sind dem Anhang zu entnehmen (Abb. 10.3).



**Abbildung 28:** Darstellung der Molmassenverteilung des PhOP aus rein thermischer Polymerisation in zwei verschiedenen SEC-Systemen bestimmt. Die schwarze Kurve wurde durch Messung in THF als Eluent und Kalibration anhand eines PS-Standards ermittelt. Die rote Kurve entstammt derselben Messung jedoch mit MALLS-Detektion, die blaue Kurve einer Messung mit DMF/LiBr als Eluent und wurde relativ zu PMMA-Standards bestimmt. Zu beachten ist, dass das THF-System eine obere Ausschlussgrenze von  $10^7 \text{ g mol}^{-1}$  aufweist und im DMF System die Ausschlussgrenze bei  $10^6 \text{ g mol}^{-1}$  liegt. Die zugehörigen Elugramme sind dem Anhang zu entnehmen.

Die Berechnung des Brechungsinkrements ergibt einen  $dn/dc$  von  $9,17 \cdot 10^{-2}$ . Die ermittelten Molmassen sind in **Tabelle 3** aufgeführt. Die Elugramme zu den in **Abbildung 28** dargestellten Molmassenverteilungen sind **Abbildung 10.3** im Anhang zu entnehmen.

**Tabelle 3:** Zusammenstellung der Ergebnisse der SEC-Messungen in THF und DMF/LiBr als Eluent. Die Kalibration wurde im THF-System mit PS-Standards durchgeführt. Mittels MALLS wurde die absolute gewichtsmittlere Molmasse bestimmt, hierbei wurde ein  $dn/dc$  von 0,0917 verwendet. Die Angabe der Dispersität der Probe entfällt für die Messung mittels MALLS-Detektor, da diese Methode nur zur Bestimmung des  $M_w$  geeignet ist. Zur Kalibration im DMF-System wurden PMMA-Standards eingesetzt.

Eluent	Detektor	Kalibration	$M_n/10^5 \text{ g mol}^{-1}$	$M_w/10^5 \text{ g mol}^{-1}$	$\bar{D}$
THF	MALLS		-	23,3	-
	RI	PS	16,2	30,0	1,8
DMF/LiBr	RI	PMMA	6,0	7,5	1,2

Es zeigt sich, dass die gegen Polymerstandards bestimmten mittleren Molekulargewichte die absoluten Molmassen nicht widerspiegeln. Insbesondere für die ultrahochmolekularen Polymere aus rein thermischer Polymerisation ist die obere Trenngrenze des SEC-Säulensatzes des DMF-Setups nicht ausreichend für eine vollständige Auftrennung. Der Kurvenverlauf legt des Weiteren nahe, dass eine vollständige Auftrennung der Proben ebenso mit dem Säulensatz des THF-Setups nicht möglich ist. Da die Molmassen der Polymere aus katalytischer Polymerisation geringer sind, ist diese Methode im Hinblick auf die Möglichkeiten zur Analyse der Molmassenverteilungen praktikabler als die rein thermische Polymerisation des HCP.

#### 4.2.3. Zusammenfassung Synthese von monosubstituierten Polyphosphazenen

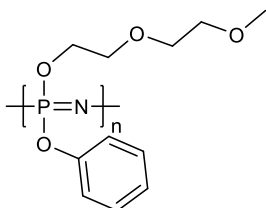
In Abschnitt 4.2 wurde die Synthesestrategie zur Generierung von monosubstituierten Polyphosphazenen dargestellt und evaluiert. Hierbei wurden verschieden substituierte Polyphosphazene aus Polydichlorophosphazenen hergestellt, die zuvor mittels rein thermischer und katalytisch-thermischer Polymerisation polymerisiert wurden. Besonderes Augenmerk lag auf der Charakterisierung der Polymere hinsichtlich ihrer Molmassenverteilung und ihres thermischen Verhaltens.

Es konnte gezeigt werden, dass die synthetisierten Polydichlorophosphazene in ihre stabilen Polyorganophosphazenenform überführt werden können und dass allein die Substituenten Einfluss auf das thermische Verhalten des Polymers nehmen. In den Thermogrammen der TGA konnte für die analysierten Polyphosphazene ein mehrstufiger Abbau nachgewiesen werden, der auf Cyclisierungsreaktionen mit anschließender Sublimation zurückgeführt wurde. Weiterhin wurden für alle analysierten Polymere nach dem Erhitzen bis 600 °C aufgeblähte, scheinbar carbonisierte Proben erhalten. Bei Anwendung der Polymere als Bauteil in Batterien ist dies als positiver Nebeneffekt einzustufen. Im Fall eines Brandes der Batterie könnte so der Elektrolyt zu einem Verkohlen des brennenden Materials und damit zum Ersticken des Brandes beitragen. Eine der wichtigsten Maßnahmen zum Eindämmen eines Batteriebrandes liegt im Ausschluss von Sauerstoff des Brandherdes. Daher sind die Polyphosphazene hinsichtlich ihres flammhemmenden Verhaltens als vielversprechend für die Anwendung als Bauteil in Batterien zu sehen.

Die Analysen der Polyphosphazene mittels SEC gegen die verwendeten Polymerstandards und mittels MALLS-Detektion zeigten, dass die Molmassen der Polymere, die durch Relativmethoden ermittelt wurden, unterbestimmt werden. Dies hat für die weiteren Analysen der Polymere jedoch keine Konsequenzen, da alle weiteren dargestellten Polymere aufgrund der schlechten Löslichkeit in THF oder der Neigung zur Bildung von Agglomeraten ohnehin in einem Eluenten mit Dekomplexierungsagens vermessen werden müssen. In diesem Eluentensystem war mit den verfügbaren SEC-Setups (vgl. 6.3.1) keine absolute Bestimmung der Molmassen möglich, daher wurden weiterhin die Molmassen relativ zu den verwendeten Standards angegeben. Es sollte jedoch beachtet werden, dass die ermittelten Molmassen vermutlich höher ausfallen als angegeben werden kann. Weitere Versuche der Analysen der Polymere hinsichtlich deren Molmassen waren aufgrund der besonderen chemischen Struktur der Polyphosphazene nicht möglich. Außerdem führten die hohen Molmassen zu einer ungeordneten Fragmentierung des Polymers in der MALDI-TOF (*matrix-assisted-laser-desorption-ionisation-time-of-flight*) Massenspektrometrie. Auch der Versuch, oligomere Polyphosphazene mittels MALDI-TOF-MS zu analysieren, scheiterte. Dies wurde der Labilität des Polymers gegenüber dem Laser zugeschrieben. Die Ermittlung der Molmasse der Polyphosphazene mittels Osmometrie scheiterte ebenfalls, da die Polymere zu hohe Molmassen aufwiesen. Extensive Analysen verschiedener Polyphosphazene mittels Viskosimetrie wurden in vorhergegangenen Arbeiten<sup>[122]</sup> bereits durchgeführt und die so bestimmten Molmassen konnten mit den im Rahmen dieser Arbeit durch SEC ermittelten Molmassen korreliert werden.

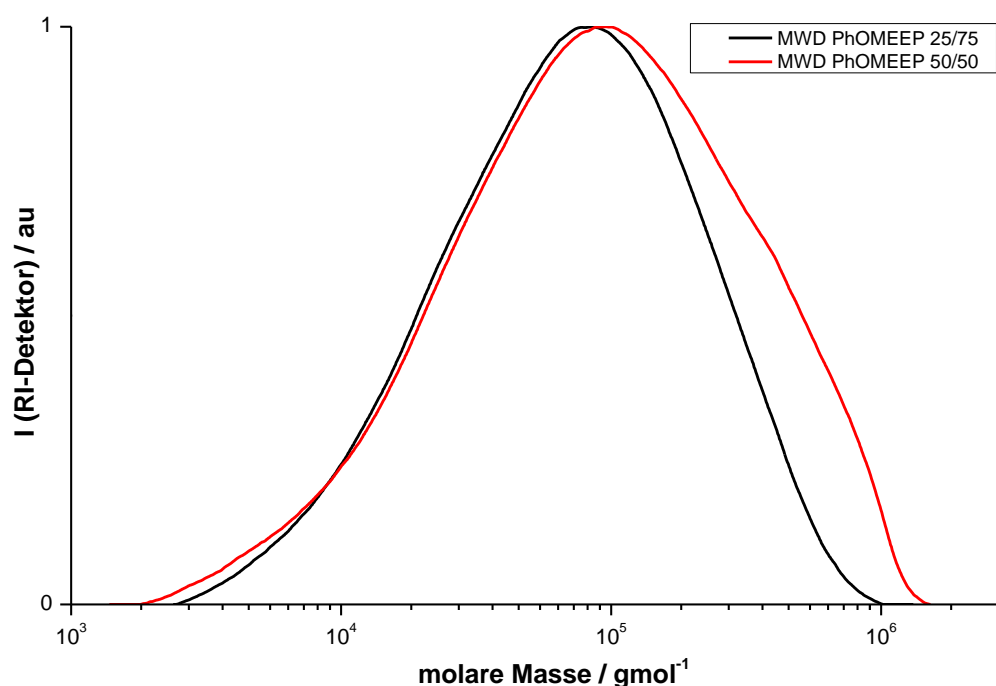
### 4.3. Evaluation gemischtsubstituierter Polyphosphazene

#### 4.3.1. Poly[(phenoxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] PhO-MEEP



**Abbildung 29:** Darstellung der molekularen Struktur des Poly[(phenoxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] PhO-MEEP.

Einen Aspekt dieser Arbeit stellt auch die Verbesserung der mechanischen Stabilität der Polymerelektrolyte dar. Hierfür werden zunächst Versuche durchgeführt, die zur Verbesserung der mechanischen Stabilität des MEEP durch Erhöhung der Glasübergangstemperatur des Polymers führen sollen. Dies ist notwendig, da das MEEP als Gel vorliegt und somit nicht als Festkörperelektrolyt angesehen werden kann. Hierzu werden gemischtsubstituierte Polyphosphazene synthetisiert, bei denen Ethereinheiten, zur Komplexierung der Lithiumionen und aromatische Substituenten, zur Erhöhung der Formbeständigkeit, zum Einsatz kommen. Angewandt werden die zuvor in Homopolymeren verwendeten Alkohole Methoxyethoxyethanol und Phenol, um Poly[(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))-co-(phenoxy)phosphazene] (PhO-MEEP, **Abbildung 29**) herzustellen. Die Analyse der Polymere erfolgt mittels NMR-Spektroskopie, SEC und dynamischer DSC. Die Molmassenverteilung der Copolymere sind in **Abbildung 30** aufgeführt und die mittels SEC ermittelten Molmassen sind in **Tabelle 4** dargestellt.



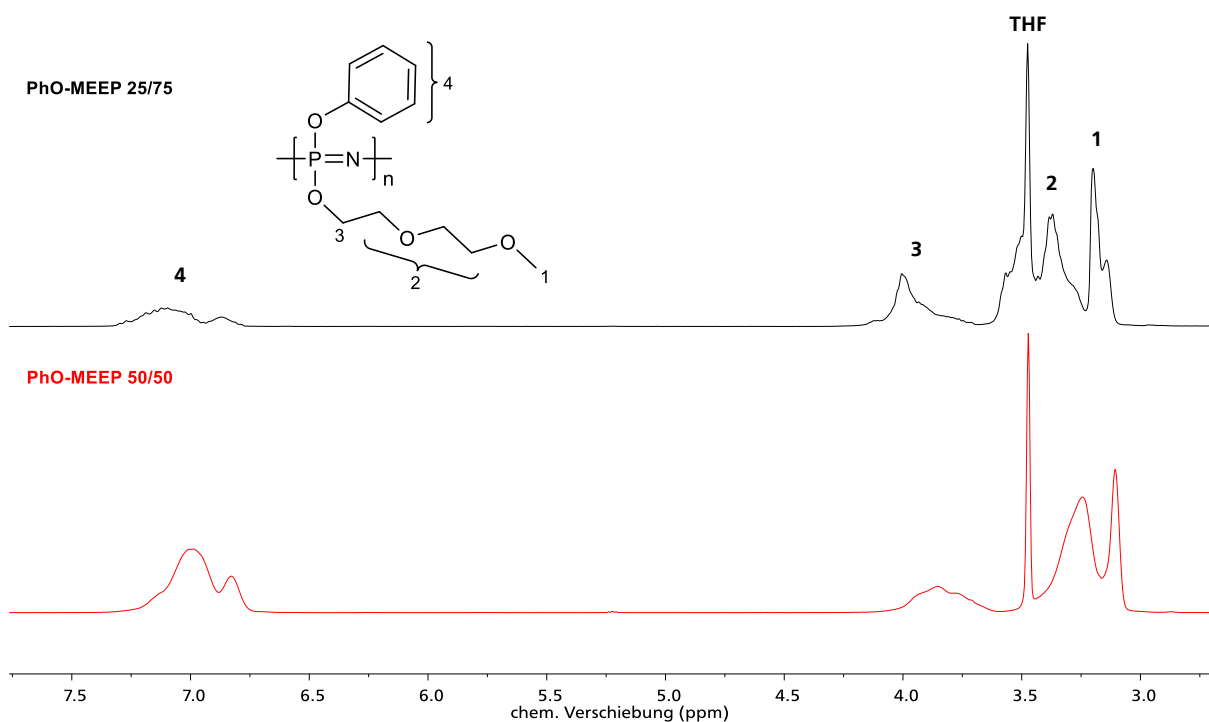
**Abbildung 30:** Darstellung der Molmassenverteilung des PhO-MEEP mit 25 % Phenoxyanteil (schwarz) und des PhO-MEEP mit 50 % Phenoxyanteil (rot). Verwendet wurde das SEC-Setup mit einem Eluentensystem aus DMF und LiBr.



**Tabelle 4:** Zusammenstellung der Zusammensetzungen, Molmassen und Dispersitäten der PhO-MEEP Polymere.

Polymer	$M_n/10^4 \text{ g mol}^{-1}$	$M_w/10^4 \text{ g mol}^{-1}$	$\bar{D}$
PhO-MEEP 25/75	3,7	11,3	3,0
PhO-MEEP 50/50	3,9	17,1	4,3

In **Abbildung 31** sind die  $^1\text{H}$ -NMR- und in **Abbildung 32** sind die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren aufgeführt.



**Abbildung 31:** Darstellung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der PhO-MEEP-Polymere. Zuordnung:  $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,1 (1- $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,5 (m, 3- $\text{CH}_2$ ), 7,2-6,7 (m, 4-arom.), 3,67 ppm (THF).

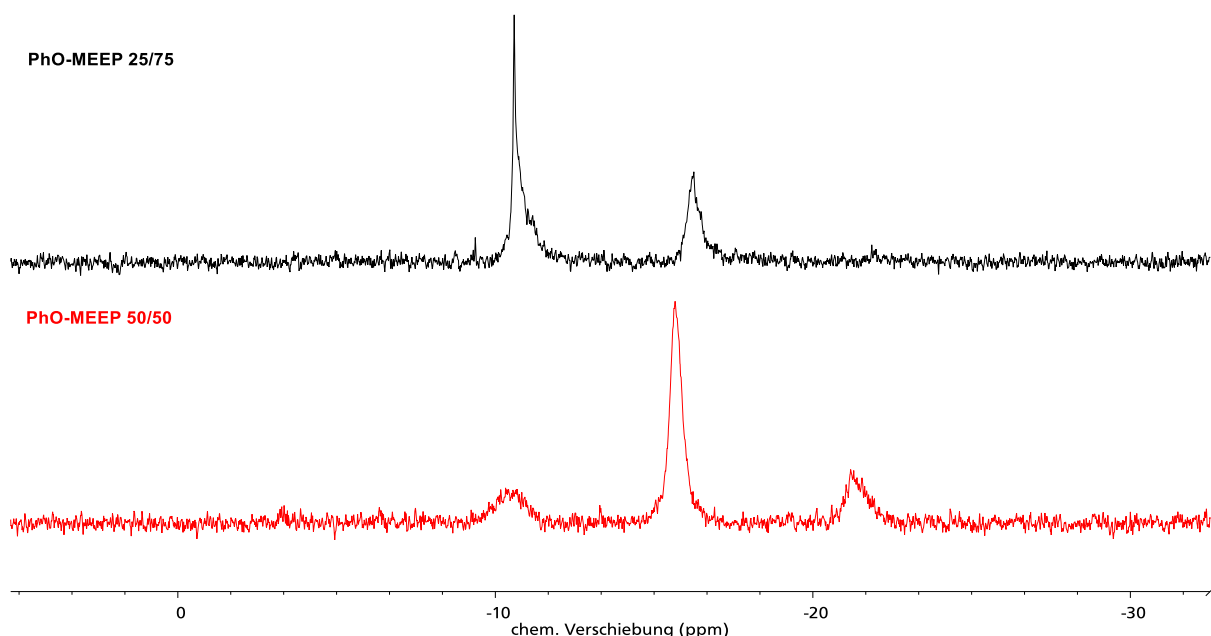
Die Berechnung der Verhältnisse der Substituenten zueinander erfolgt anhand der Integrale, die den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren entnommen werden, nach Gleichung (4.1).

$$\text{Anteil 2. Substituent im Polymer} = \frac{I(2. \text{Subst})/N_H}{I(2. \text{Subst})/N_H + I(\text{MeO})/3} \cdot 100 \% \quad (4.1)$$

$I(2. \text{Subst})$  entspricht hierbei dem relativen Integral eines charakteristischen Signals des 2. Substituenten,  $N_H$  der Anzahl der Protonen und  $I(\text{MeO})$  dem relativen Integral des charakteristischen Signals der Methoxygruppe des MEEP-Substituenten zwischen 3,25 und 3,18 ppm. Das relative Integral des Signals der Methoxygruppe wird ins Verhältnis zur Anzahl der Protonen der Methoxygruppe gesetzt. Nach Multiplikation mit 100 % kann der Anteil an Substituenten im Polymer bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 5** dargestellt.

**Tabelle 5:** Zusammenfassung der Ergebnisse der Berechnung der Anteile an Phenoxyeinheiten in den Polymeren. Die angegebenen Integrale sind **Abbildung 10.4** und **Abbildung 10.5** aus dem Anhang zu entnehmen.

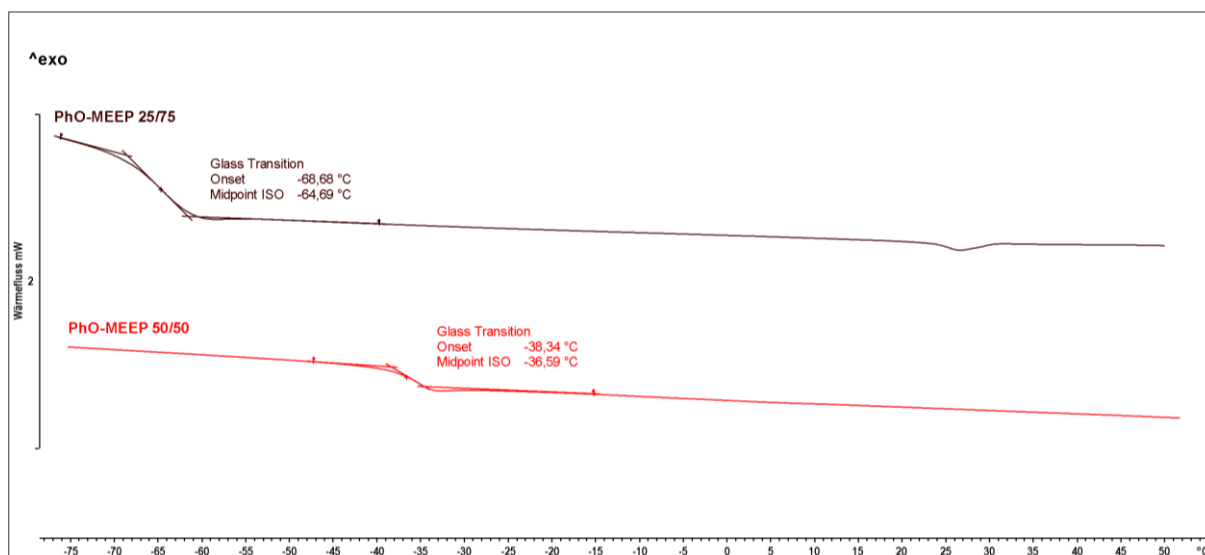
Polymer	I (3,1-3,2 ppm)	I (6,7-7,2 ppm)	Anteil Phenoxyeinheiten
PhO-MEEP 25/75	3,0	1,69	25 %
PhO-MEEP 50/50	3,0	5,21	50 %



**Abbildung 32:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der PhO-MEEP Polymere, aufgetragen ist das Polymer mit 25 % Phenoxygruppen (schwarz, oben) und das Polymer mit 50 % Phenoxygruppen (rot, unten). Die auftretenden Signale sind den Phosphoratomen mit 2 Oligoethereinheiten (-10 ppm) einer Oligoether- und einer Phenoxyeinheit (-15 ppm) und mit 2 Phenoxyeinheiten (-22 ppm) zuzuordnen.

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren lassen mehrere Signale erkennen, die den unterschiedlich substituierten Phosphoratomen zugeordnet werden können. Das Polymer mit dem höchsten Oligoetheranteil zeigt zwei Signale, zum einen für die Phosphoratome mit zwei Methoxyethoxyethoxy-Einheiten bei -10 ppm und zum anderen für die Phosphoratome mit einer Methoxyethoxyethoxy- und einer Phenoxyeinheit bei -15 ppm. Im Spektrum des Polymers mit 50 % Phenoxyeinheiten tritt ein weiteres Signal bei -22 ppm auf, das den Phosphoratomen mit zwei Phenoxyeinheiten zugeordnet werden kann. Anhand der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ist es möglich, das Verhältnis der Substituenten zu bestimmen. Eine Unterscheidung der verschiedenen Substitutionsmuster ist jedoch nur für die Polyphosphazene mit aromatischen Substituenten zu treffen. Bei den hier beschriebenen Polymeren ist der Unterschied in der chemischen Verschiebung der verschiedenen substituierten Phosphoratome groß genug, um eine Unterscheidung anhand des Signalmusters treffen zu können. Für die darauffolgenden Polymere ist dies aufgrund des geringeren Einflusses von aliphatischen Alkoholen auf die chemische Verschiebung der Phosphoratome jedoch nicht möglich. Daher wird auch hier die Bestimmung der Verhältnisse anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren durchgeführt.

Die Thermogramme der beiden Polymere mit unterschiedlichem Anteil an Phenoxyeinheiten sind in **Abbildung 33** dargestellt.



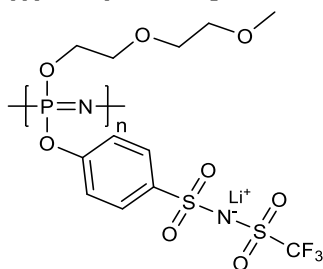
**Abbildung 33:** Thermogramme der phenoxymodifizierten MEEP-artigen Polymere (2.HL; -120 °C – 150 °C; N<sub>2</sub>; 20 K/min; exo<sup>^</sup>). Es ist das Thermogramm der Polymer mit 25 % (schwarz) und 50 % (rot) Phenoxyeinheiten dargestellt.

Zu beobachten ist, dass die Glasübergangstemperatur mit zunehmendem Phenoxyanteil gegenüber dem reinen MEEP zunimmt. Bei 25 % Phenoxyanteil liegt die Glasübergangstemperatur bei  $T_g$  (PhOMEEP 25/75) = -69 °C, bei 50 % Phoxysubstituent dagegen bei  $T_g$  (PhOMEEP 50/50) = -38 °C, was einer Erhöhung um 10 °C bzw. 40 °C gegenüber dem reinen MEEP ( $T_g$  (MEEP) = -79 °C) entspricht.

Eine Erhöhung der Formstabilität des Polymers ist rein makroskopisch kaum zu beobachten, die erhaltenen Polymere sind, analog zum MEEP, gelartig ohne jede Formstabilität. Es konnte jedoch die grundsätzliche Eignung der Synthese zur Generierung gemischtsubstituierter Polyphosphazene nachgewiesen werden.

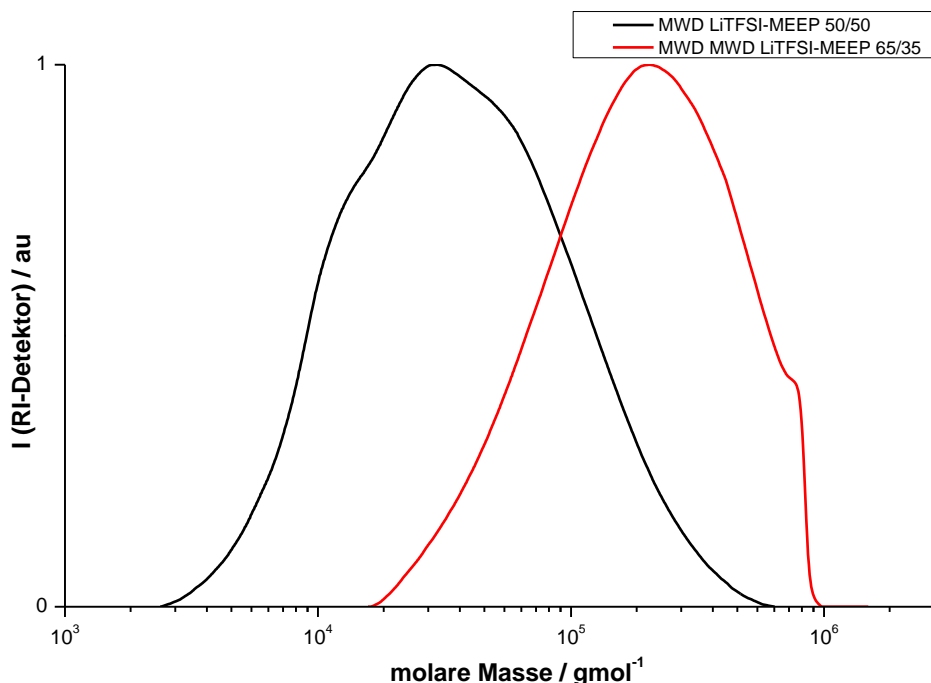
Darauf wurde ein zweiter Ansatz entwickelt, nach dem die Verbesserung der mechanischen Stabilität durch sterisch anspruchsvolle Substituenten mit der Einführung von lithiumionentragenden Gruppen kombiniert wurde. Zu diesem Zweck wurde die Synthese eines speziellen Substituenten angestrebt und dieser zusammen mit Oligoethereinheiten als Seitengruppe für Polyorganophosphazene eingesetzt.

#### 4.3.2. Poly[(Lithium[(trifluoromethyl)sulfonyl]-benzolsulfonamid-N-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] LiTFSI-MEEP



**Abbildung 34:** Darstellung der molekularen Struktur des Poly[(Lithium[(trifluoromethyl)sulfonyl]-benzolsulfonamid-N-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] LiTFSI-MEEP.

Analog der zuvor beschriebenen PhO-MEEP-Polymere wurde die Synthese eines Polymers angestrebt, das eine Seitengruppe ähnlich der des LiTFSI-Leitsalzes trägt. Ziel war es, die mechanische Stabilität des Materials zu erhöhen und gleichzeitig schwach gebundene Lithiumionen in das Polymer einzubringen. Hierzu wurde die in der Literatur<sup>[171]</sup> beschriebene Synthese des 4-Hydroxy-N-Lithium[(trifluoromethyl)sulfonyl]-benzenolsulfonamids (4-HNTFS) durchgeführt und dieses zu 48 % und zu 64 % in das Polymer eingebaut. Es wurden Anteile von ab 50 % 4-HNTFS-Einheiten angestrebt, um Vergleichbarkeit mit den zuvor hergestellten PhO-MEEP Polymeren zu gewährleisten. Die so erhaltenen Polymere (LiTFSI-MEEP; **Abbildung 34**) wurden analog der zuvor beschriebenen Systeme analysiert. In **Abbildung 35** ist die im SEC-System mit DMF/LiBr als Eluentensystem und Kalibration mit PMMA-Standards bestimmte Molmassenverteilung aufgeführt.



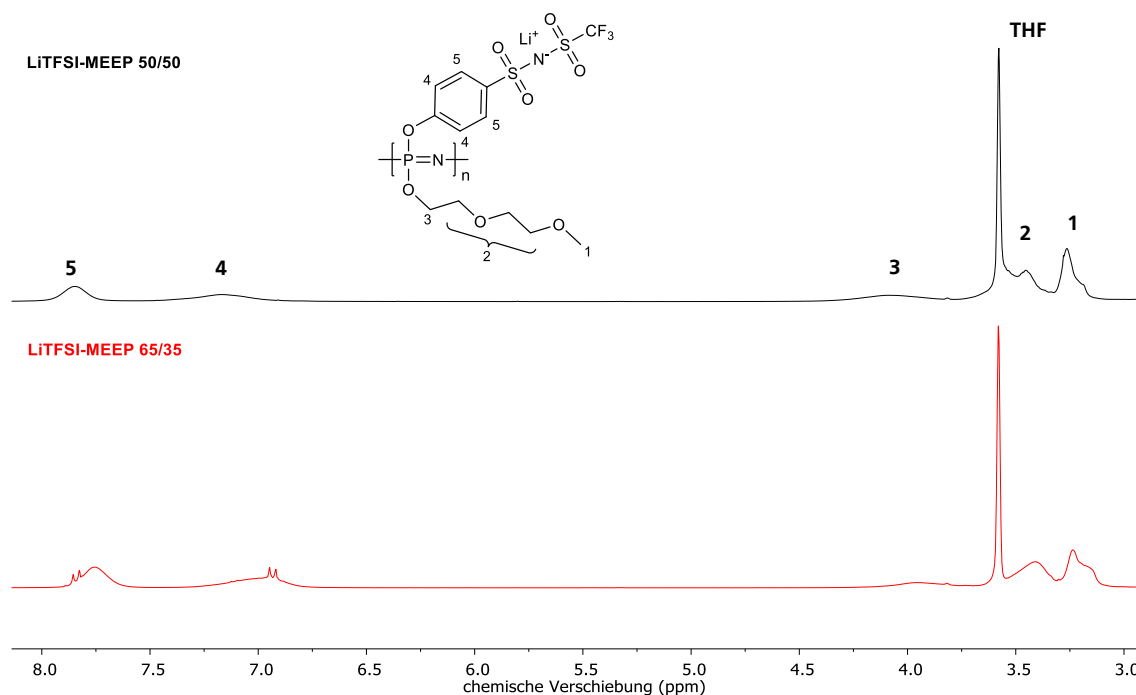
**Abbildung 35:** Darstellung der Molmassenverteilung des LiTFSI-MEEPs mit 45 % 4-HNTFS-Anteil (schwarz) und mit 65 % 4-HNTFS-Anteil (rot). Verwendet wurde das SEC-Setup mit einem Eluentensystem aus DMF und LiBr. Die Kalibrierung des Systems erfolgte anhand von PMMA-Standards.

Der Vergleich der Polymere zeigt, dass, obwohl die Synthese der Polymere identisch durchgeführt wurde, stark verschiedene Verläufe der Molmassenverteilungen erhalten werden. Da jedoch beide Polymere zusätzlich eine für die katalytische Polymerisation untypisch niedrige Dispersität aufwiesen, liegt die Vermutung nahe, dass Wechselwirkungen des Polymers mit dem Säulenmaterial eine Trennung anhand der Größe der Moleküle behindern. Es wird somit davon ausgegangen, dass eine Analyse des Polymers mit 48 % 4-HNTFS-Gruppen mit dem verwendeten Eluentensystem (DMF/LiBr) nicht unter SEC-Bedingungen stattfindet. Begründet wird dies damit, dass die ionischen 4-HTNFS-Gruppen mit dem Säulenmaterial interagieren und so die Molekülketten verzögert eluiert werden. Die anhand der Messungen ermittelten mittleren Molekulargewichte und Dispersitäten der Polymere können **Tabelle 6** entnommen werden.

**Tabelle 6:** Zusammenstellung der Zusammensetzungen, mittleren Molekulargewichte und Dispersitäten der LiTFSI-MEEP Polymere.

Polymer	$M_n/10^4 \text{ g mol}^{-1}$	$M_w/10^4 \text{ g mol}^{-1}$	$\bar{D}$
45 %	2,3	5,6	2,5
65 %	12,9	24,7	1,9

Die weitere Analyse der Polymere wird mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt. In **Abbildung 36** sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und in **Abbildung 37** die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Polymere aufgeführt. Die Berechnung der Anteile der Zusammensetzung des Polymers erfolgt anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren.

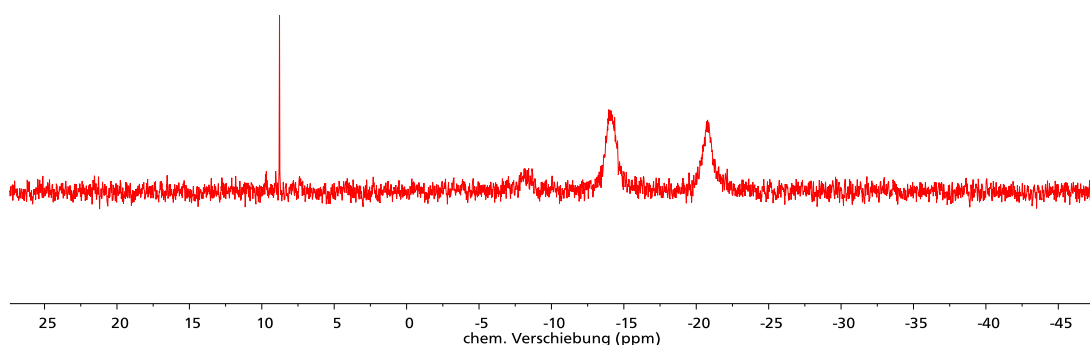


**Abbildung 36:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der beiden LiTFSI-MEEP Polymere. Zuordnung:  $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,28 (1- $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,9 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,9 (m, 3- $\text{CH}_2$ ), 7,23-6,55 (aromatisch, 4- $\text{CH}$ ) ppm, 7,80-7,40 (aromatisch, 5- $\text{CH}$ ), 3,67 ppm (THF).

LiTFSI-MEEP 50/50



LiTFSI-MEEP 65/35



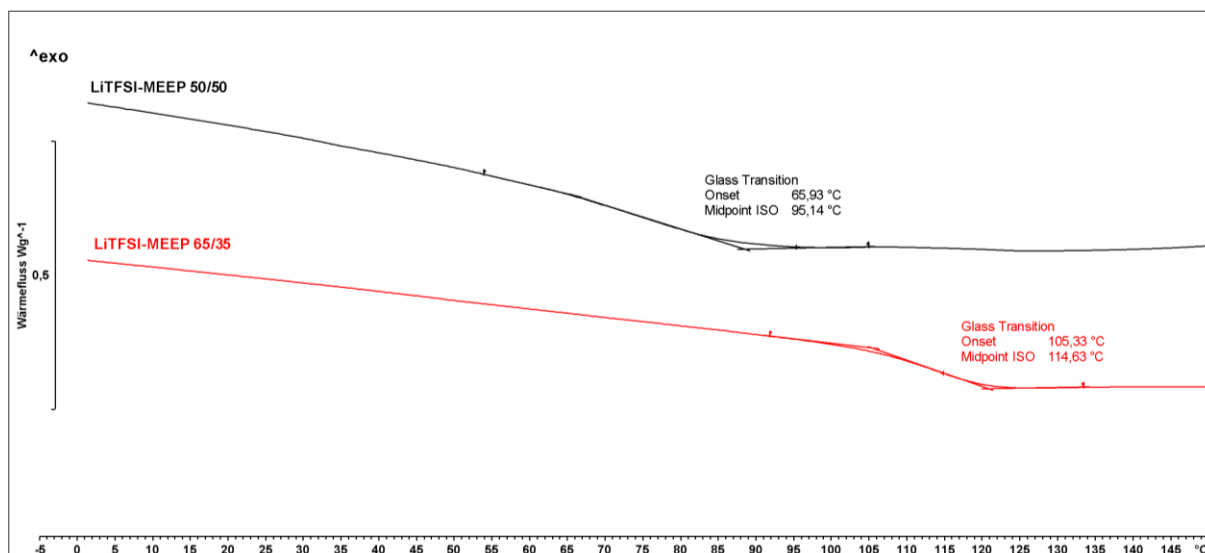
**Abbildung 37:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der beiden LiTFSI-MEEP Polymere. Das Spektrum des Polymers mit 48 % 4-HNTFS (schwarz) zeigt mehrere breite Peaks, die auch im Polymer mit 65 % 4-HNTFS (rot) wiedererkannt werden. Die Form der Peaks und die Lage (-10 bis -22,5 ppm) ist typisch für *Backbone*-Phosphoratome der Polyphosphazene mit aromatischen Substituenten. Im roten Spektrum ist weiterhin ein Peak bei einer chemischen Verschiebung von 9 ppm, dieser wird Resten an analog zum Polymer substituiertem HCP zugeordnet.

Anhand der NMR-Spektren werden die Einbauverhältnisse verifiziert, die so berechneten Verhältnisse der Substituenten zueinander sind in **Tabelle 7** aufgeführt.

**Tabelle 7:** Zusammenfassung der Ergebnisse der Berechnung der Anteile an 4-HNTFS-Einheiten in den Polymeren. Die angegebenen Integrale sind **Abbildung 10.6** und **Abbildung 10.7** aus dem Anhang zu entnehmen.

Polymer	I (3,25-3,18 ppm)	I (6,6-7,9 ppm)	Anteil 4-HNTFS
LiTFSI-MEEP 50/50	3,0	3,62	48 %
LiTFSI-MEEP 65/35	3,0	7,48	65 %

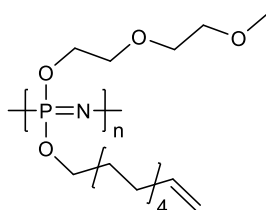
Die Analyse mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zeigt, dass sowohl ein Polymer mit ca. 50 % 4-HNTFS-Einheiten, das vergleichbar mit PhO-MEEP 50/50 ist, als auch ein Polymer mit ca. 65 % 4-HNTFS-Einheiten generiert werden kann. Letzteres soll zu einem späteren Zeitpunkt dafür genutzt werden, eine Korrelation zwischen der Erhöhung der Lithiumionenanzahl im System und einer Verbesserung der elektro-chemischen Eigenschaften zu untersuchen. Die weitere Analyse der Polymere wird mittels DSC durchgeführt. Die Thermogramme der Messungen der beiden LiTFSI-MEEP-Polymere sind in **Abbildung 38** dargestellt.



**Abbildung 38:** Thermogramme der beiden LiTFSI-MEEP-Polymere 2.HL; -120 °C – 150 °C; N<sub>2</sub>; 20 K min<sup>-1</sup>; exo<sup>^</sup>). Dargestellt ist das Polymer mit einem 4-HNTFS-Anteil von 48 % (schwarz) und von 64 % (rot) aufgetragen. Es zeigt sich, dass durch den Einbau des aromatischen Substituenten mit ionischer Gruppe eine erhebliche Erhöhung der Glasübergangstemperatur im Vergleich zum MEEP einhergeht.

Es zeigt sich eine erhebliche Erhöhung der Glasübergangstemperatur im Vergleich zum MEEP ( $T_g$  (MEEP) = -79 °C) um 144 °C bzw. 183 °C, was auf die sterische Hinderung durch die großen trifluorsulfonimideinheitentragenden Substituenten und der Interaktion der Ionen mit dem *Backbone* zurückgeführt wird. Zudem bedingen die zusätzlichen ionischen Gruppen eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur des LiTFSI-MEEP 50/50 um 104 °C im Vergleich zum PhO-MEEP 50/50-Polymer. Diese Versteifung der Polymerketten äußert sich auch in der Haptik der Polymere. Bei beiden LiTFSI-MEEP-Polymeren handelt es sich um gelblichweiße, feinpulvrige Feststoffe, wobei das Polymer mit dem höheren Oligoetheranteil eine augenscheinlich höhere Flexibilität als das Polymer mit niedrigerem Oligoetheranteil aufweist.

#### 4.3.3. Poly[(10-Undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] UMEEP



**Abbildung 39:** Darstellung der molekularen Struktur des Poly[(10-Undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] UMEEP.

Ein weiteres Verfahren zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit des MEEP ist die Vernetzung des Polymers nach der Formgebung. Hierzu wurden im Rahmen einer von mir betreuten Bachelorarbeit mit dem Titel „Synthese, Vernetzung und Charakterisierung von formstabilen Polyphosphazenen“ angefertigt, von DARIA OMRALINOV im Zeitraum vom 22.01. bis 05.04.2018, Polyphosphazene synthetisiert, die sowohl Doppelbindungen als auch Methoxyethoxyethanoleinheit tragen. Diese Polymere wurden dazu genutzt mittels Vernetzung formstabile Polymermembranen zu generieren. Details zu den Synthesen der Polymere sind der Bachelorthesis zu entnehmen, die an der Technischen Universität Darmstadt eingesehen werden kann. Da die ins Polymer eingebauten Doppelbindungen nicht nur zur Vernetzung, sondern auch als Angriffspunkt für die nachträgliche Anbringung von ionisierbaren Gruppen verwendet werden können, wurde im späteren Verlauf auf die in der Bachelorarbeit etablierten Syntheseprotokolle zurückgegriffen.

Darauf aufbauend werden Polymere mit 10-Undecen-1-oxy-Einheiten in unterschiedlicher Zusammensetzung mittels polymeranaloger Umsetzung des PDCP mit zwei verschiedenen Substituenten synthetisiert (UMEEP; **Abbildung 39**). Der zweite Substituent ist hier stets das Methoxyethoxyethanol, das die für das MEEP charakteristische Oligoethereinheit darstellt. Es können so Polymere generiert werden, die die in **Tabelle 8** aufgeführten mittleren Molmassen und Dispersitäten aufweisen. Es wurden die beschriebenen Zusammensetzungen ausgewählt, um Polymere herzustellen, bei denen einmal das Methoxyethoxyethanol und einmal das 10-Undecen-1-ol den Hauptsubstituent bildet. Außerdem sollte eine Zusammensetzung dargestellt werden, bei der das Verhältnis der Substituenten zueinander eins zu eins entspricht. Die zugehörigen Molekulargewichtsverteilungen sind in **Abbildung 40** aufgeführt.

**Tabelle 8:** Zusammenstellung der Zusammensetzungen, Molmassen und Polydispersitäten der UMEEP Polymere.

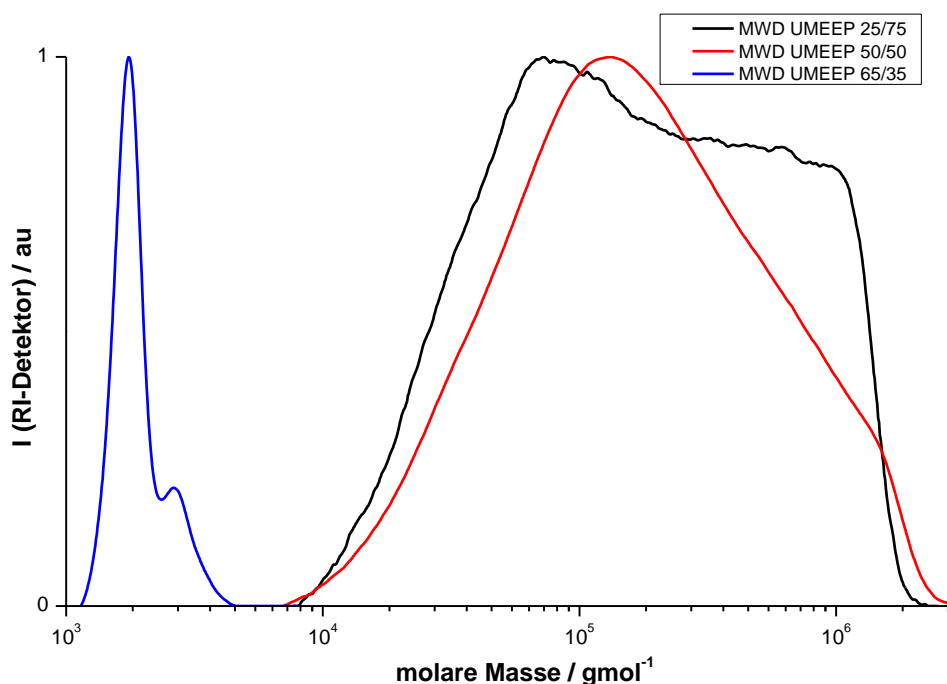
Polymer	$M_n/10^4 \text{ g mol}^{-1}$	$M_w/10^4 \text{ g mol}^{-1}$	$\bar{D}$
UMEEP 25/75	8,4	32,6	3,9
UMEEP 50/50	8,9	30,8	3,5
UMEEP 65/35	0,19	0,2	1,1

Eine Analyse des Polymers mit einem Undecenoxyanteil von 65 % mittels SEC in DMF/LiBr ist nur eingeschränkt möglich. Wie anhand der Molmassenverteilung (blau) in **Abbildung 40** deutlich wird, eluiert die gesamte Probe kurz vor der unteren Ausschlussgrenze von  $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ . Der Nachweis, dass es sich um eine polymere Probe handelt, wird demnach durch



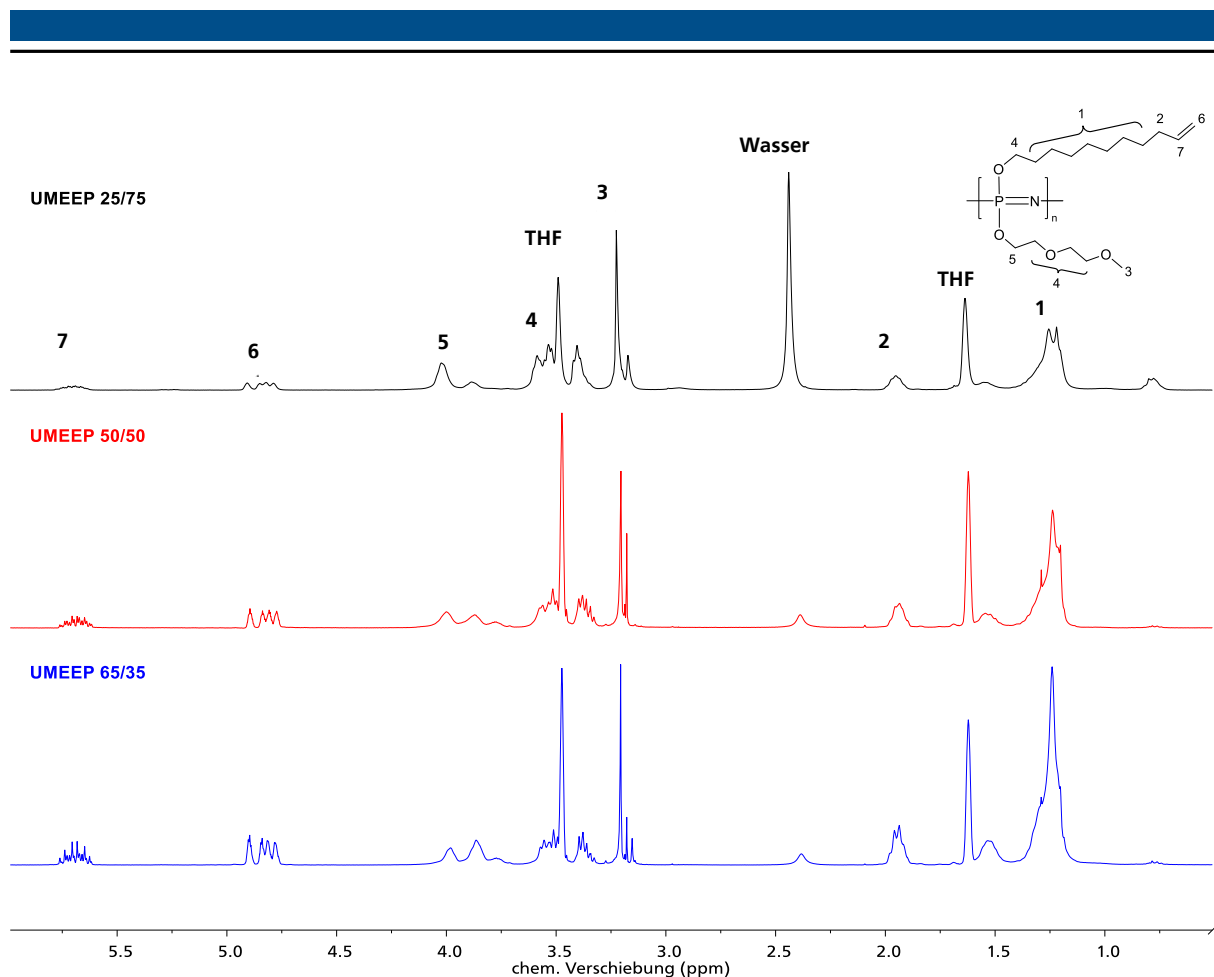
$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie erbracht. Da hier ein deutliches Signal bei einer chemischen Verschiebung von -10 ppm vorliegt, der dem Phosphoratom im *Backbone* des Polymers zugeordnet wird, wird davon ausgegangen, dass ein Polymer vorliegt. Dieses ist vollkommen löslich sowohl in THF als auch in DMF und die Doppelbindungen der Undecenoleinheiten sind inert gegenüber spontanen Vernetzungen. Eine Vernetzung des Polymers ist daher unwahrscheinlich. Die Polymerketten bilden Agglomerate aus und eine Auftrennung der Ketten nach deren Kettenlänge ist in den zur Verfügung stehenden SEC-Systemen nicht möglich.

Die oben genannte Vermutung ist davon gestützt, dass das Polymer mit einem Anteil von 52 % (rot) ebenfalls eine zu niedrigeren Molmassen verschobene Molmassenverteilung aufweist. Dies kann auf die Veränderung des hydrodynamischen Volumens der Polymerketten zurückgeführt werden. Da die Undecenoleinheiten wesentlich unpolarer als die Methoxyethoxyethanoleinheiten sind, nimmt die Polarität des Polymers mit zunehmendem Undecenolanteil ab.



**Abbildung 40:** Darstellung der Molmassenverteilungen der verschiedenen undecenolmodifizierten MEEP-artigen Polymere UMEEP. Aufgetragen sind das Polymer mit 28 % (schwarz), 52 % (rot) und 66 % (blau) Anteil 10-Undecen-2-ol. Auffallend ist die niedrigere Molmasse des UMEEP mit dem höchsten Undecenolanteil. Dies ist auf intramolekulare Wechselwirkungen des Polymers zurückzuführen, die Analyse mit dem gewählten SEC-System ist so nicht möglich. Verwendet wurde das SEC-Setup mit einem Eluentensystem aus DMF und LiBr und Kalibration gegen PMMA-Standards.

Die Berechnung der Anteile an Undecenoxyeinheiten wird anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, siehe **Abbildung 41**, durchgeführt. Hierfür wird das charakteristische Signal der Methoxyeinheit bei einer chemischen Verschiebung von 3,17 ppm und das Signal der Protonen der  $\text{CH}_2$  Gruppe (4,8-5,0 ppm m, 6  $\text{CH}_2$ ) der Doppelbindung ins Verhältnis gesetzt. Nach Einsetzen der Integrale in Gleichung (4.1) können die Anteile an Undecenoleinheiten im Polymer, wie in **Tabelle 9** dargestellt, erhalten werden.

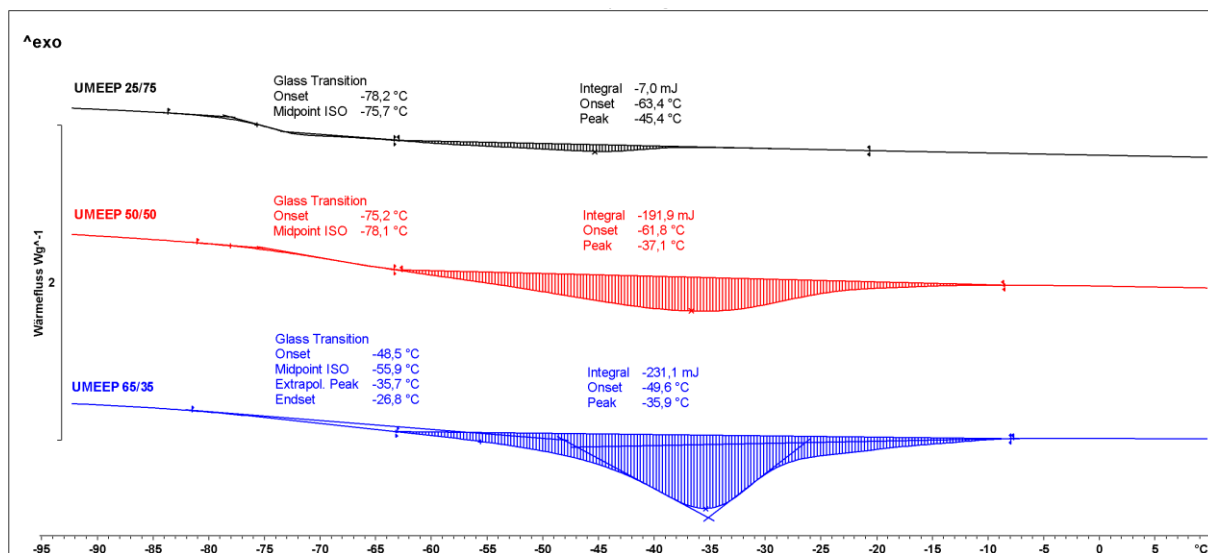


**Abbildung 41:** Darstellung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der UMEEP-Polymere. Zuordnung:  $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 1,5-1,2 (m, 1- $\text{CH}_2$ ), 2,02-1,92 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 3,28 (3- $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m, 4- $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,9 (m, 5- $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,8 (m, 6- $\text{CH}_2$ ), 5,83-5,66 (m, 7-CH) ppm. 2,38 ppm (Wasser), 1,76 und 3,67 ppm (THF).

**Tabelle 9:** Zusammenfassung der Ergebnisse der Berechnung der Anteile an Undecenoxyeinheiten in den Polymeren. Die angegebenen Integrale sind **Abbildung 10.8**, **Abbildung 10.10** und **Abbildung 10.12** aus dem Anhang zu entnehmen.

Polymer	I (3,25-3,18 ppm)	I (4,8-5,0 ppm)	Anteil 10-Undecen-1-oxy
UMEEP 25/75	3,0	0,79	28 %
UMEEP 50/50	3,0	2,20	52 %
UMEEP 65/35	3,0	3,89	66 %

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der UMEEP-Polymere sind im Anhang unter **Abbildung 10.9**, **Abbildung 10.11** und **Abbildung 10.13** aufgeführt.



**Abbildung 42:** Darstellung von Ausschnitten der Thermogramme der undecenoxymodifizierten MEEP-Polymere UMEEP (2.HL; -120 °C – 150 °C; N<sub>2</sub>; 20 K min<sup>-1</sup>; exo<sup>^</sup>). Aufgetragen sind das Polymer mit 28 % (schwarz), 52 % (rot) und 66 % (blau) Undecenoxyeinheiten.

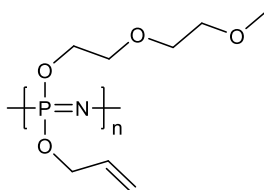
Die Analyse der Polymere mittels DSC zeigt (vgl. **Abbildung 42**), dass die Glasübergangstemperatur der Polymere nahezu mit der des MEEP ( $T_g(\text{MEEP}) = -79\text{ °C}$ ) übereinstimmt. Jedoch weisen die Thermogramme einen endothermen Prozess bei Temperaturen knapp oberhalb der Glasübergangstemperatur auf, der einem Schmelzprozess zugeordnet wird. Die bestimmten Glasübergangstemperaturen und das Peakmaximum (Peakmax.<sub>m</sub>) sowie die Schmelzenthalpie ( $H_m$ ) des endothermen Prozesses sind in **Tabelle 10** für die einzelnen Polymere aufgeführt. Für das Polymer mit einem Undecenoxianteil von 65 % überlagert der Schmelzprozess mit dem Bereich, in dem die Glasübergangstemperatur zu erwarten ist. Da dies bei einer Kristallisation der Hauptkette nicht möglich ist, muss es sich um eine Seitenkettenkristallisation handeln. Die Auswertung erfolgt in diesem Fall durch Anlegen mehrerer Tangenten, die zur Bestimmung einer Glasübergangstemperatur mit Relaxationsprozess dienen. Dieses Verfahren wird meist für vulkanisierte Kautschuke angewendet, da diese meist im Bereich der  $T_g$  einen endothermen Prozess durchlaufen, der durch die Relaxation der Ketten erklärt werden kann. Das heißt, die Ketten erstarren während der Vulkanisation in einem Zustand, der nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Die Erhöhung der Kettenbeweglichkeit oberhalb der Glasübergangstemperatur geht einher mit dem Versuch, eine thermodynamisch bevorzugte Anordnung einzunehmen. Dies äußert sich in der Aufnahme von thermischer Energie und wird damit als endothermer Effekt in der DSC detektiert. Bei den undecenoxymodifizierten Polymeren wird demnach die Bestimmung der Glasübergangstemperatur anhand der Auswertung eines Relaxationsprozesses durchgeführt, da hier der endotherme Schmelzprozess die Glasübergangstemperatur überlagert. Die Enthalpie des endothermen Prozesses wird mittels Integration bestimmt.

**Tabelle 10:** Zusammenstellung der thermischen Kennwerte der undecenoxymodifizierten MEEP-artigen Polymere (UMEEP). <sup>1</sup>Dieser Wert wurde durch Approximation unter Verwendung der Auswertungsmethode für Glasübergänge mit Relaxationsprozess ermittelt.

<b>Polymer</b>	<b>T<sub>g</sub> / °C</b>	<b>Onset<sub>m</sub> / °C</b>	<b>Peakmax.<sub>m</sub> / °C</b>	<b>H<sub>m</sub> / mJ/g</b>
UMEEP 25/75	-78,3	-63,4	-45,4	-7
UMEEP 50/50	-75,2	-61,8	-37,1	-192
UMEEP 65/35	-48,6 <sup>1</sup>	-49,6	-35,9	-231

Es kann der Beweis erbracht werden, dass die undecenoxymodifizierten MEEP Polymere in den beschriebenen Zusammensetzungen synthetisiert werden können. Auffallend ist jedoch, dass das hydrodynamische Volumen der Polymere stark vom Anteil an Undecenoxyeinheiten abhängt. Auch kann anhand der DSC-Thermogramme eine Seitenkettenkristallisation des Polymers im Temperaturbereich zwischen -65 und -35 °C nachgewiesen werden. Dies wurde bereits in der Literatur<sup>[172]</sup> für Polyphosphazene mit Alkoxy-Seitenketten beschrieben und wird auf die Alkenoxyeinheiten übertragen. Anhand der Zunahme der Schmelzenthalpie mit der Zunahme der Anzahl an Undecenoxyeinheiten am Polymer, kann eine Korrelation zwischen Schmelzprozess und Seitenkettenstruktur nachgewiesen werden.

#### 4.3.4. Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen] AMEEP



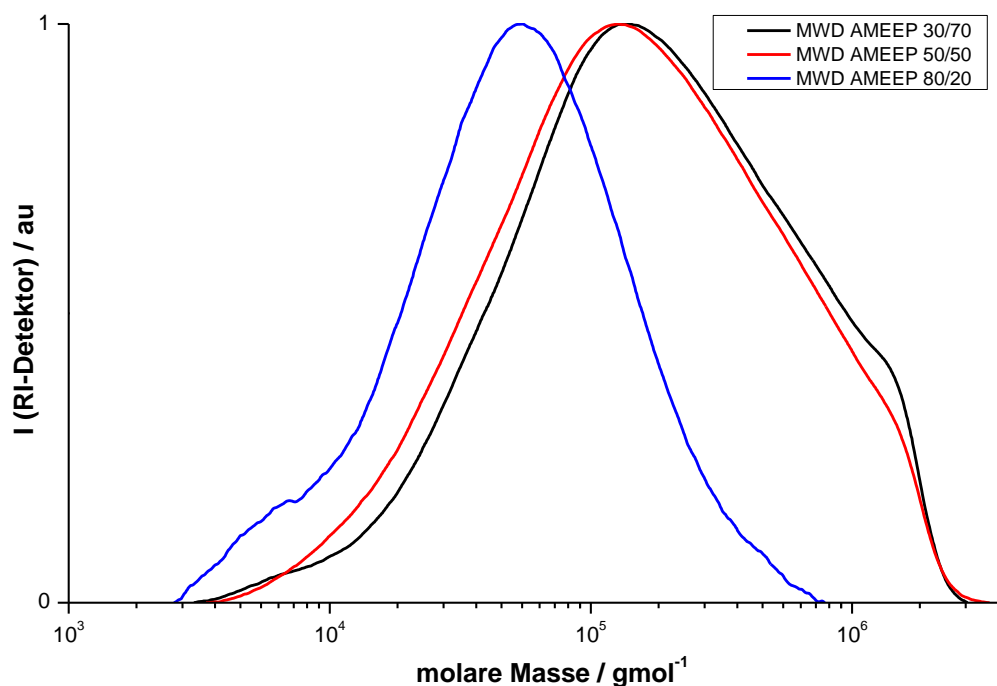
**Abbildung 43:** Darstellung der molekularen Struktur des Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen] AMEEP.

Neben dem bereits beschriebenen UMEEP-Polymer, wurde analog das Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen] (AMEEP; **Abbildung 43**) synthetisiert. Ziel der Synthesen war es, ein Polymer zu generieren, das Doppelbindungen mit sich brachte die einen geringeren Abstand zum Polymerrückgrat aufwiesen als dies bei den UMEEP-Polymeren der Fall war. Auch hier sollen die Doppelbindungen dieses Polymers im Nachhinein durch Postfunktionalisierungsreaktion zu ionisierbaren Gruppen umgesetzt werden, sodass der Einfluss des Abstands der ionisierbaren Einheiten vom *Backbone* des Polymers auf die Eigenschaften der Polymere untersucht werden konnte. Hierbei wurde Allylalkohol (IUPAC: 2-Propen-1-ol) als zweiter Substituent neben dem Methoxyethoxyethanol verwendet. Der Unterschied zum UMEEP bestand primär in der Länge des *spacers* zwischen *Backbone* und Doppelbindung. Während im UMEEP neun Kohlenstoffatome und ein Sauerstoffatom zwischen Phosphor und Doppelbindung liegen, befindet sich im AMEEP nur ein Kohlenstoff- und ein Sauerstoffatom zwischen Doppelbindung und Phosphor. Auch hier wurden Verhältnisse der Substituenten zueinander gewählt, bei dem erst das Methoxyethoxyethanol und dann der Allylalkohol die Hauptkomponente bilden. Außerdem wurde auch hier ein Polymer mit einem eins zu eins Verhältnis der Substituenten generiert.

Die Auswertung der SEC-Messungen sind in **Tabelle 11** und die Molmassenverteilungen in **Abbildung 44** dargestellt. Auffallend ist die geringere Molmasse des Polymers mit dem höchsten Allylalkoholanteil, ähnlich dem des Polymers mit dem höchsten Undecenolanteil. Dies ist ebenfalls auf ein geringeres hydrodynamisches Volumen des Polymers im Vergleich zu den übrigen Polymeren zurückzuführen. Vermutlich nimmt mit zunehmendem Anteil an Propenoxyeinheiten die Hydrophilie des Polymers drastisch ab, was das hydrodynamische Volumen der Ketten beeinflusst. Alternativ kann bei den hohen Anteilen an Propenoxyeinheiten aufgrund der hohen Reaktivität der Doppelbindung eine teilweise Vernetzung des Polymers nicht ausgeschlossen werden. Möglicherweise sind die vernetzten Anteile des Polymers bei der Probenpräparation für die SEC-Messungen entfernt worden. Da jedoch keine Vergelung der Probe beobachtet wurde, kann eine spontane vollständige Vernetzung des Polymers ausgeschlossen werden.

**Tabelle 11:** Zusammenstellung der Zusammensetzungen, Molmasse und Dispersitäten der AMEEP Polymere. Verwendet wurde das SEC-Setup mit einem DMF/LiBr Eluentensystem und Kalibration gegen PMMA-Standards.

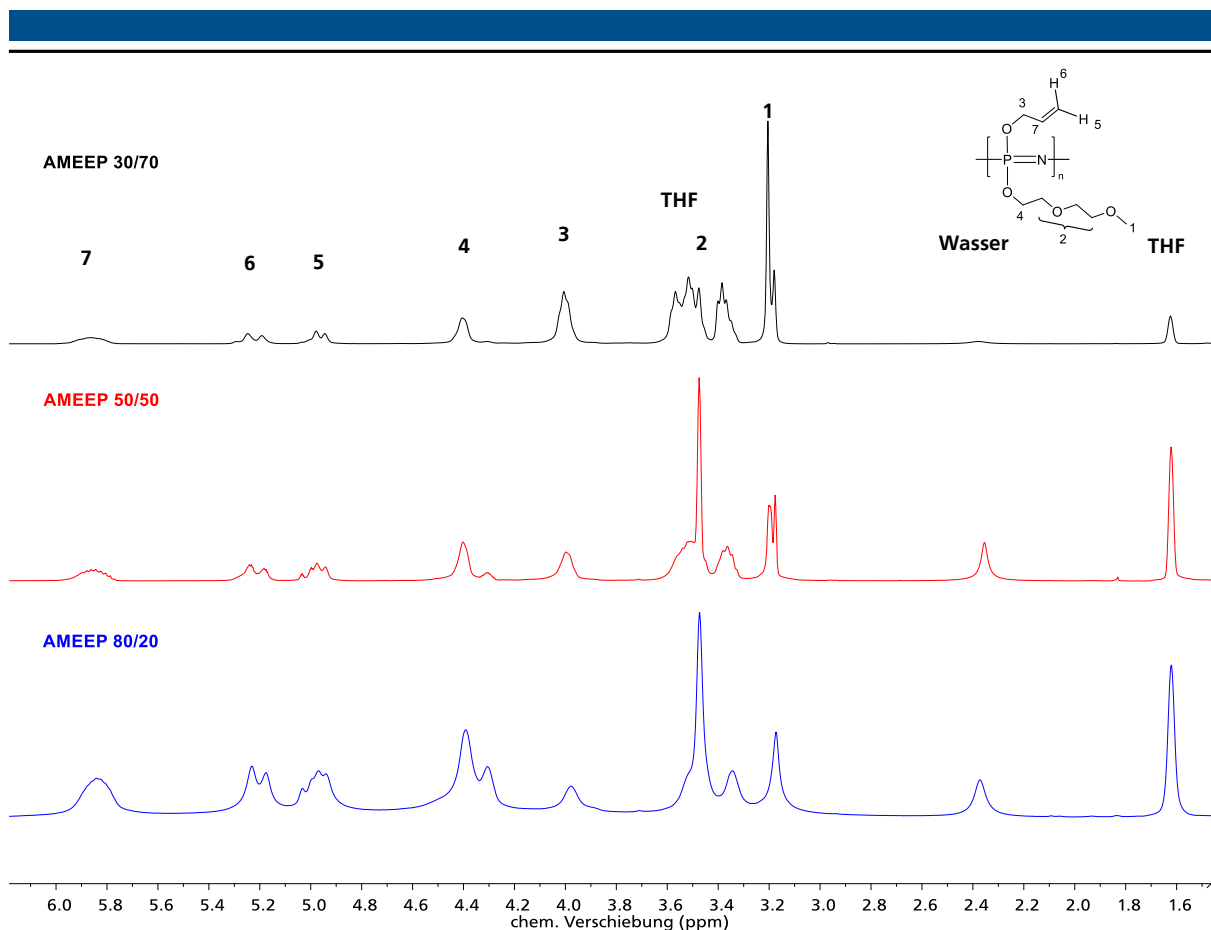
Polymer	$M_n/10^4 \text{ g mol}^{-1}$	$M_w/10^4 \text{ g mol}^{-1}$	$\bar{D}$
AMEEP 30/70	7,9	33,2	4,2
AMEEP 50/50	7,1	30,2	4,3
AMEEP 80/20	2,9	7,8	2,7



**Abbildung 44:** Darstellung der Molmassenverteilungen der verschiedenen allylalkoholmodifizierten MEEP-artigen Polymere AMEEP. Aufgetragen sind das Polymer mit 33 % (schwarz), 52 % (rot) und 82 % (blau) Anteil 2-Propen-1-ol. Auffallend ist die niedrigere Molmasse des AMEEP mit dem höchsten Allylalkoholanteil. Dies ist auf ein kleineres hydrodynamisches Volumen der Polymerkette im Vergleich zu den übrigen Polymeren zurückzuführen. Verwendet wurde das SEC-Setup mit einem Eluentensystem aus DMF und LiBr und Kalibration gegen PMMA-Standards.

Die Berechnung der Anteile an Propenoxyeinheiten wird anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, die in **Abbildung 45** aufgeführt sind, durchgeführt. Hierfür wird das charakteristische Signal der Methoxyeinheit bei einer chemischen Verschiebung von 3,28 ppm und das Signal der Protonen der CH Gruppe bei 5,8 ppm der Doppelbindung ins Verhältnis gesetzt. Für die Berechnung wird Gleichung (4.1) verwendet.

Grundsätzlich war es das Ziel, Verhältnisse der Substituenten zu generieren, die denen des UMEEP entsprechen. Jedoch zeigte sich, dass die Affinität der Propenoxyeinheiten zur nukleophilen Substitution am Polymerpräkursor PDGP größer als die der Methoxyethoxyeinheiten zu sein scheint. Resultat der Synthesen waren Polymere, die einen höheren Anteil an Propenoxyeinheiten aufwiesen als die analog hergestellten UMEEP-Polymere. Für die Polymere mit 30 % und 50 % Propenoxyeinheiten war jedoch, aufgrund der geringen Abweichung der Anteile von den angestrebten Werten, die Vergleichbarkeit gegeben. Für die Polymere mit dem höchsten Anteil an doppelbindungstragenden Einheiten müssen jedoch die Abweichungen der Anteile an Doppelbindungen berücksichtigt werden.

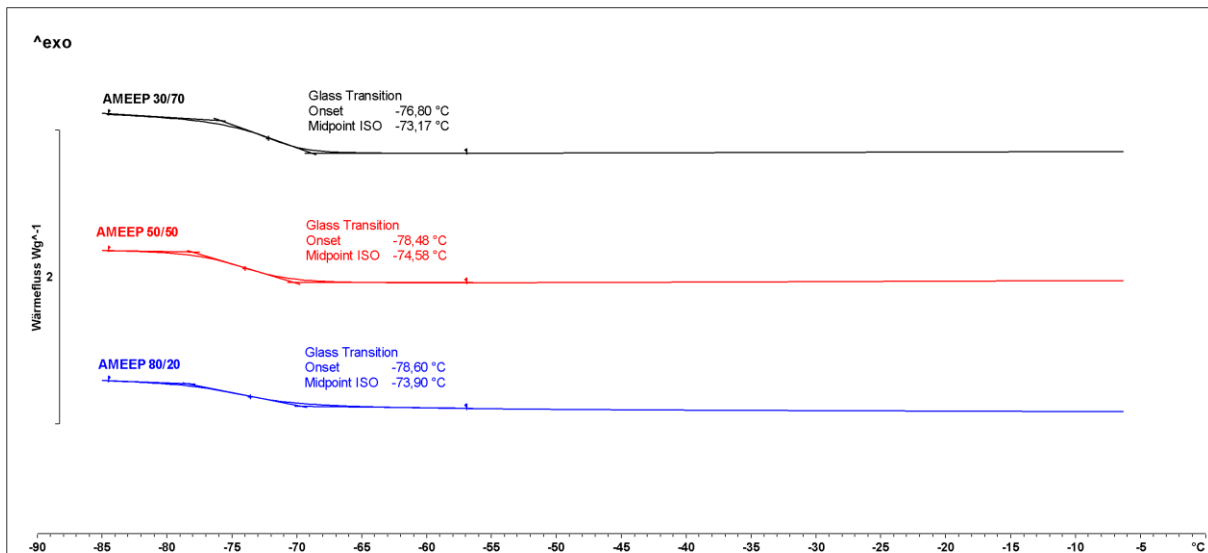


**Abbildung 45:** Darstellung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der AMEEP-Polymere. Zuordnung:  $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,20 (1- $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 4,1-3,9 (m, 3- $\text{CH}_2$ ), 4,5-4,3 (m, 4- $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,9 (m, 5-CH), 5,3-5,1 (m, 6-CH), 5,9-5,7 (m, 7-CH) ppm. 2,38 ppm (Wasser), 1,65 und 3,67 ppm (THF).

**Tabelle 12:** Zusammenfassung der Ergebnisse der Berechnung der Anteile an Propenoxyeinheiten in den Polymeren. Die angegebenen Integrale sind **Abbildung 10.14**, **Abbildung 10.16** und **Abbildung 10.18** aus dem Anhang zu entnehmen.

Polymer	I (3,28 ppm)	I (5,7-5,9 ppm)	Anteil 2-Propen-1-oxy
AMEEP 30/70	3,0	0,50	33 %
AMEEP 50/50	3,0	1,10	52 %
AMEEP 80/20	3,0	3,85	79 %

Anhand der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurde lediglich der Nachweis erbracht, dass es sich um polymere Produkte handelt, siehe **Abbildung 10.15**, **Abbildung 10.17** und **Abbildung 10.19** im Anhang.



**Abbildung 46:** Darstellung der Thermogramme der allylalkoholmodifizierten MEEP-Polymere AMEEP (2.HL; -120 °C – 150 °C; N<sub>2</sub>; 20 Kmin<sup>-1</sup>; exo<sup>^</sup>). Aufgetragen sind das Polymer mit 33 % (schwarz), 52 % (rot) und 82 % (blau) Allylalkoholeinheiten. Für alle Polymere wurde eine Glasübergangstemperatur von T<sub>g</sub> (AMEEP) = - 74 °C nachgewiesen.

Die DSC-Analysen zeigen, dass durch das Anbringen der Allylalkoholeinheiten die Glasübergangstemperatur in den Polymeren mit den angegebenen Zusammensetzungen annähernd der des MEEP (T<sub>g</sub>(MEEP) = -79 °C) entspricht. Außerdem ist kein endothermer Prozess in den Thermogrammen ersichtlich. Es tritt daher keine Seitenkettenkristallisation des Polymers, wie zuvor bei den UMEEP-Polymeren nachgewiesen wurde, auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Seitenketten der AMEEP-Polymere zu kurz sind, um Kristallite auszubilden.



---

#### 4.3.5. Zusammenfassung zur Synthese multisubstituierter Polyphosphazene

Anhand der dargestellten Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass eine Synthese von Polyphosphazenen mit zwei verschiedenen Substituenten unter Verwendung des zuvor beschriebenen Polymerisationssystems möglich ist. Hierbei war das vorrangige Ziel, Polyphosphazene zu erzeugen, die neben den Oligoetherfunktionen des MEEP eine zweite Funktionalität aufweisen. Neben Phenoxyeinheiten, als Angriffspunkt für Sulfonierungen, wurden Doppelbindungen, zur Vernetzung und Postfunktionalisierung und auch Einheiten eingebaut, die ähnlich dem Leitsalz LiTFSI strukturiert waren.

Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf der Veränderung der mechanischen Eigenschaften des MEEPs durch Einbringen zusätzlicher Substituenten, visualisiert durch eine Veränderung der Glasübergangstemperatur des Polymers. Das Hinzufügen der Phenoxyeinheiten und des 4-HNTFS-Substituenten führten zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur. Wobei bei den LiTFSI-MEEP-Polymeren eine verbesserte Mechanik und Formstabilität beobachtet werden konnte.

Die Verwendung von Doppelbindungen dagegen erbrachte keine inhärente Verbesserung der Mechanik, jedoch bot sich die Möglichkeit, gezielt durch Vernetzungsreaktionen einen Einfluss auf die Stabilität der hergestellten Membranen zu nehmen. Im Rahmen der Bachelorarbeit von DARIA OMRALINOV konnten vernetzte Polymerelektrolytmembranen erzeugt werden, die Lithiumionenleitfähigkeit zeigten.

Abschließend konnten zwei verschiedene Typen an MEEP-artigen Polymeren mit Doppelbindungen etabliert werden, die sich durch unterschiedliche Länge des *Spacers* zum Rückgrat hin auszeichnen und die Basis für weitere Funktionalisierungen bildeten.

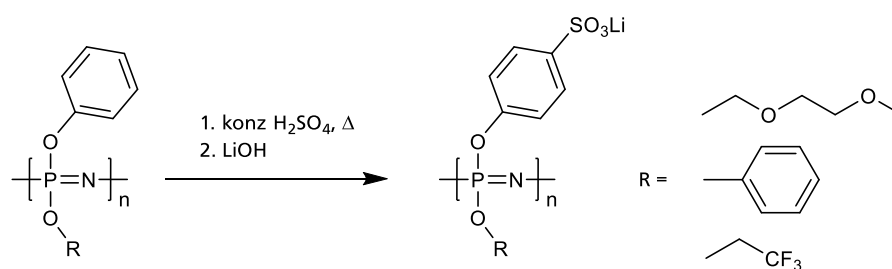
Diese Funktionalisierungsreaktionen sollen im folgenden Abschnitt evaluiert werden. Hierzu wird anhand der PhO-MEEP-Polymere die Möglichkeit zur Funktionalisierung durch Sulfonierung am Aromaten überprüft. Die doppelbindungstragenden Polymere dagegen ermöglichen es, mittels Thiol-Ene-Clickreaktion Säurefunktionen am Polymer anzubringen und Polyelektrolyte mit unterschiedlichen Eigenschaften zu generieren.

## 4.4. Synthese der Polyelektrolyte mittels polymeranaloger Umsetzung

### 4.4.1. Sulfonierung von Phenoxyeinheiten tragenden Polyphosphazenen

Ein einfacher Weg zur Generierung eines Polyelektrolyten mit hoher Anzahl an ionischen Gruppen ist die Sulfonierung von Styrol. Dieses wird durch Erhitzen des Polymers in konzentrierter Schwefelsäure zum Polystyrolsulfonat (PSS) umgesetzt.<sup>[147]</sup> Analog können auch Poly[bis-(phenoxy)phosphazene] (PhOP) zum Poly[bis-(phenoxysulfonato)phosphazen] (SPhOP) umgesetzt werden.<sup>[173]</sup>

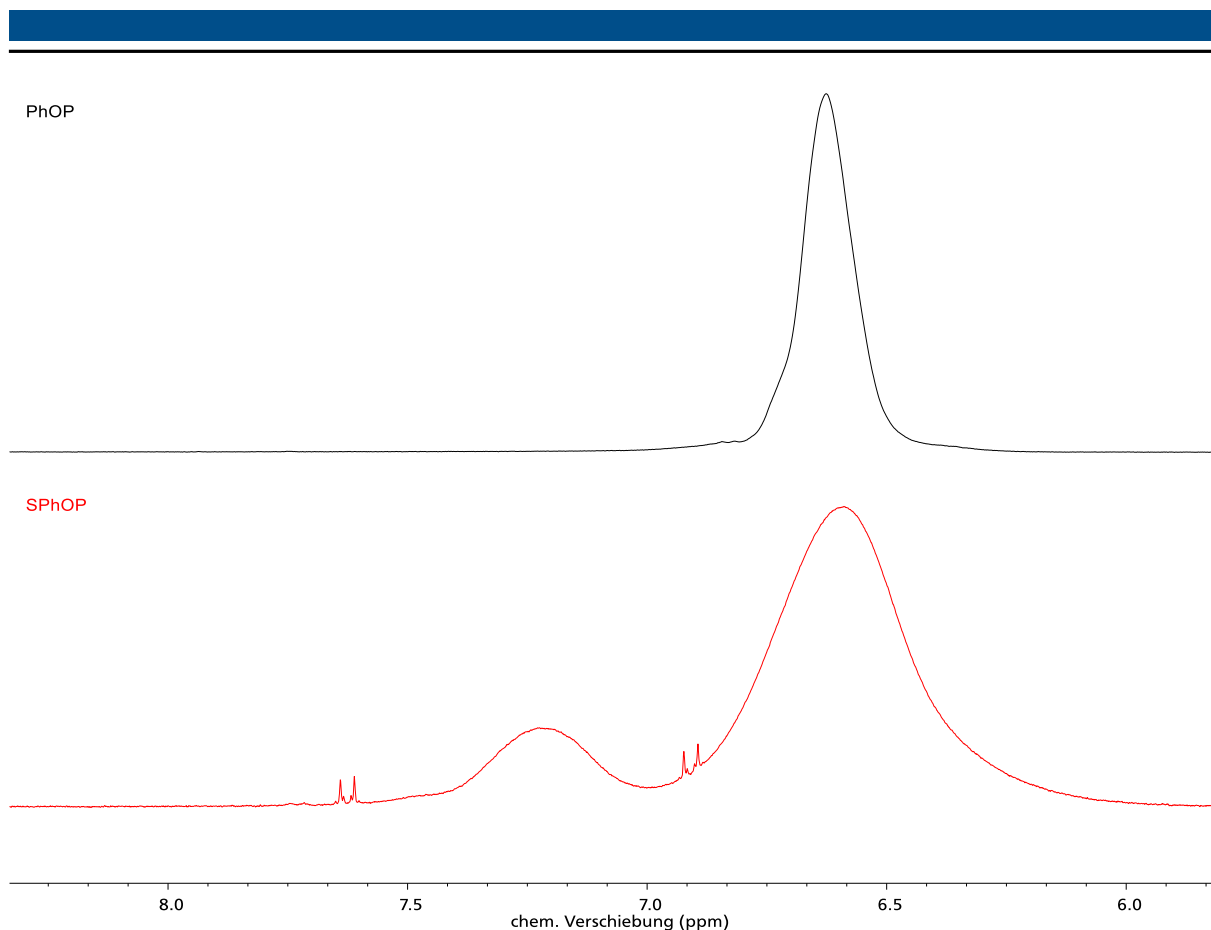
Im Rahmen dieser Arbeit wurde das beschriebene Verfahren auf die synthetisierten PhOP-Polymere angewendet, um die Möglichkeit der polymeranalogen Sulfonierung zu evaluieren. Des Weiteren wurden bisubstituierte Polyphosphazene mit Methoxyethoxyethoxyeinheiten (PhO-MEEP) und Trifluorethoxyeinheiten (TFE-PhOP) generiert und diese ebenfalls auf ihre Eignung in den Sulfonierungsreaktionen untersucht. Die Synthese des mit Trifluorethoxyethanol substituierten Polyphosphazens erfolgte analog der übrigen Polymere durch polymeranaloge Umsetzung des PDCP aus katalytischer Polymerisation von HCP. Eine schematische Darstellung der Sulfonierungsreaktion ist in **Schema 13** zu sehen.



**Schema 13:** Schematische Darstellung der polymeranalogen Sulfonierung der Phenoxyeinheiten ausgewählter Polyphosphazene.

Anhand des dargestellten Verfahrens wird die Sulfonierung der Polyphosphazene durch Erhitzen des Polymers in konzentrierter Schwefelsäure angestrebt. Zunächst wurde das in 4.2.2 beschriebene rein phenoxy-substituierte Polymer (PhOP) behandelt. Die Sulfonierung dieses Polymers wurde mit  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen, da eine Analyse mittels SEC aufgrund der Unlöslichkeit des Produktes in den zur Verfügung stehenden Elementensystemen nicht möglich war.

Die Spektren sind in **Abbildung 47** aufgeführt und zeigen für das phenoxy-substituierte Polymer ein breites Signal im aromatischen Bereich bei einer chemischen Verschiebung im Bereich zwischen 6,7 und 7,0 ppm (schwarz). In den sulfonierten Proben ist eine Aufspaltung dieses Signals (rot) zu beobachten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch das Anbringen der Sulfonsäuregruppe eine Hochfeldverschiebung der benachbarten Protonen induziert wird.



**Abbildung 47:** Darstellung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren eines PhOP-Polymers und des daraus synthetisierten SPhOP-Polymers.  $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung (schwarz) = 6,8-6,5 (m-arom., 5H) ppm.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung (rot) = 7,0-6,0 (m-Aromat, 2H), 7,0-7,5 (m-arom. neben  $\text{SO}_3\text{H}$ , 2H) ppm.

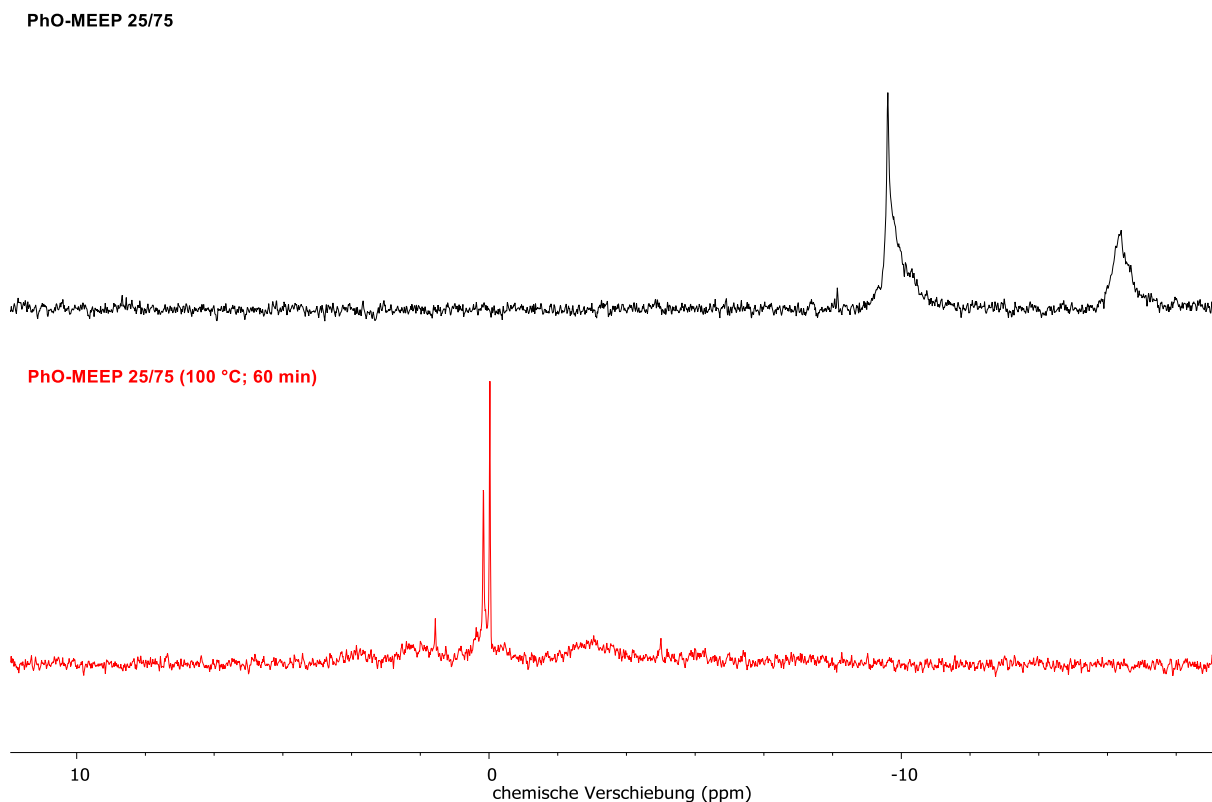
Anhand einer Transformation von Gleichung (4.1) kann der Sulfonierungsgrad des SPhOP-Polymers ermittelt werden. Hiernach wurden 40 % der Phenoxygruppen sulfoniert.

**Tabelle 13:** Darstellung der Ausbeute der Reaktion sowie der Integrale der Signale des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums aus **Abbildung 47** zur Berechnung des Anteils sulfonierter Phenoxygruppen im SPhOP-Polymer anhand von Gleichung (4.1). Die Integrale sind **Abbildung 10.20** im Anhang zu entnehmen.

Polymer	Integral 7,0-6,0	Integral 7,5-7,0	Sulfonierungsgrad	Ausbeute
SPhOP	5	1,05	40 %	61 %

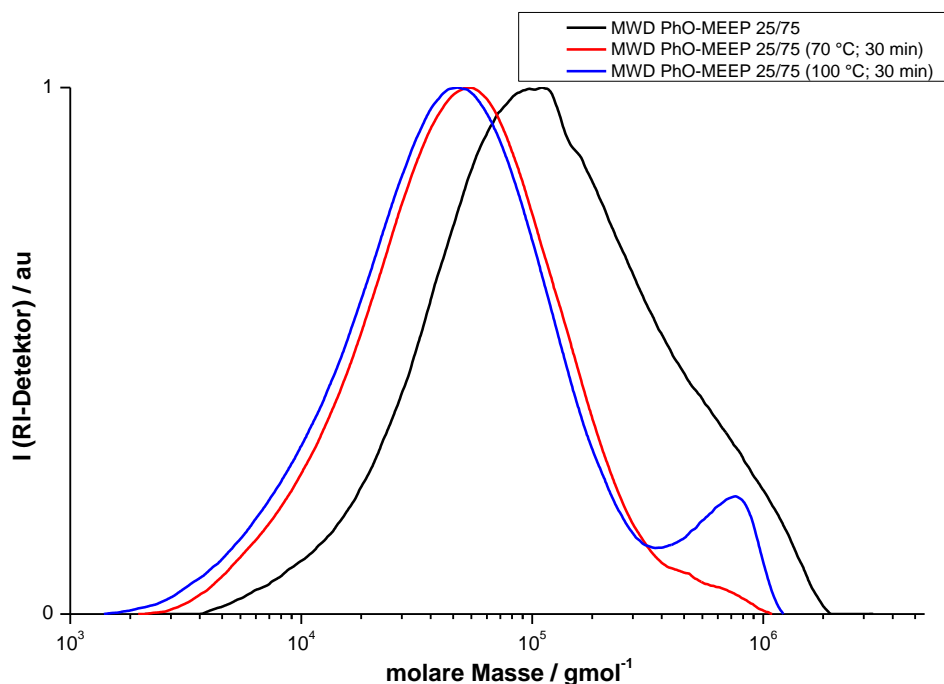
Nachdem die in der Literatur beschriebene Möglichkeit zur Sulfonierung des PhOP nachgewiesen werden konnte, wird die so ermittelte Synthesestrategie auf die bisubstituierten Polymere angewendet.

Es wird eine Sulfonierung der PhO-MEEP-Polymere angestrebt. Hierzu werden die Polymere analog zum PhOP behandelt. Dabei kann ein vollständiger Abbau des Polymers anhand des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums in **Abbildung 48** nachgewiesen werden. Im Spektrum sind die Signale des Ausgangspolymers (PhO-MEEP 25/75; schwarz) nicht länger aufzufinden, wohingegen im Spektrum des Produkts (rot) Signale erscheinen, die den Abbauprodukten zugeordnet werden können.



**Abbildung 48:** Darstellung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren eines PhO-MEEP 25/75-Polymers und des daraus synthetisierten sulfonierten Derivats.  $^{31}\text{P}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung (schwarz) = -10 (Phosphoratome mit 2 Oligoethereinheiten), -13 (Phosphoratome mit 1 Oligoether- und einer Phenoxyeinheit) ppm. Die Signale im Spektrum des Produkts (rot) werden aufgrund der Lage im Bereich um 0 ppm den Abbauprodukten (verschiedene Phosphorsäurederivate) zugeordnet.

Um einen vollständigen Abbau des Polymers zu verhindern, wird die Reaktionsdauer auf 30 Minuten verkürzt. Zusätzlich werden Sulfonierungen bei 70 °C und bei 100 °C durchgeführt. Der Abbau der Polymerketten kann für dieses Polymer mittels SEC verfolgt werden, da aufgrund der Methoxyethoxyethanol Seitenketten, die Löslichkeit im Eluentensystem DMF/LiBr gegeben ist. Da lediglich 40 % der Phenoxyeinheiten zuvor umgesetzt werden konnten, wird der Einfluss der sulfonierten Einheiten auf das hydrodynamische Volumen der Polymerkette als gering genug für einen Vergleich anhand der Molmassenverteilung eingestuft.

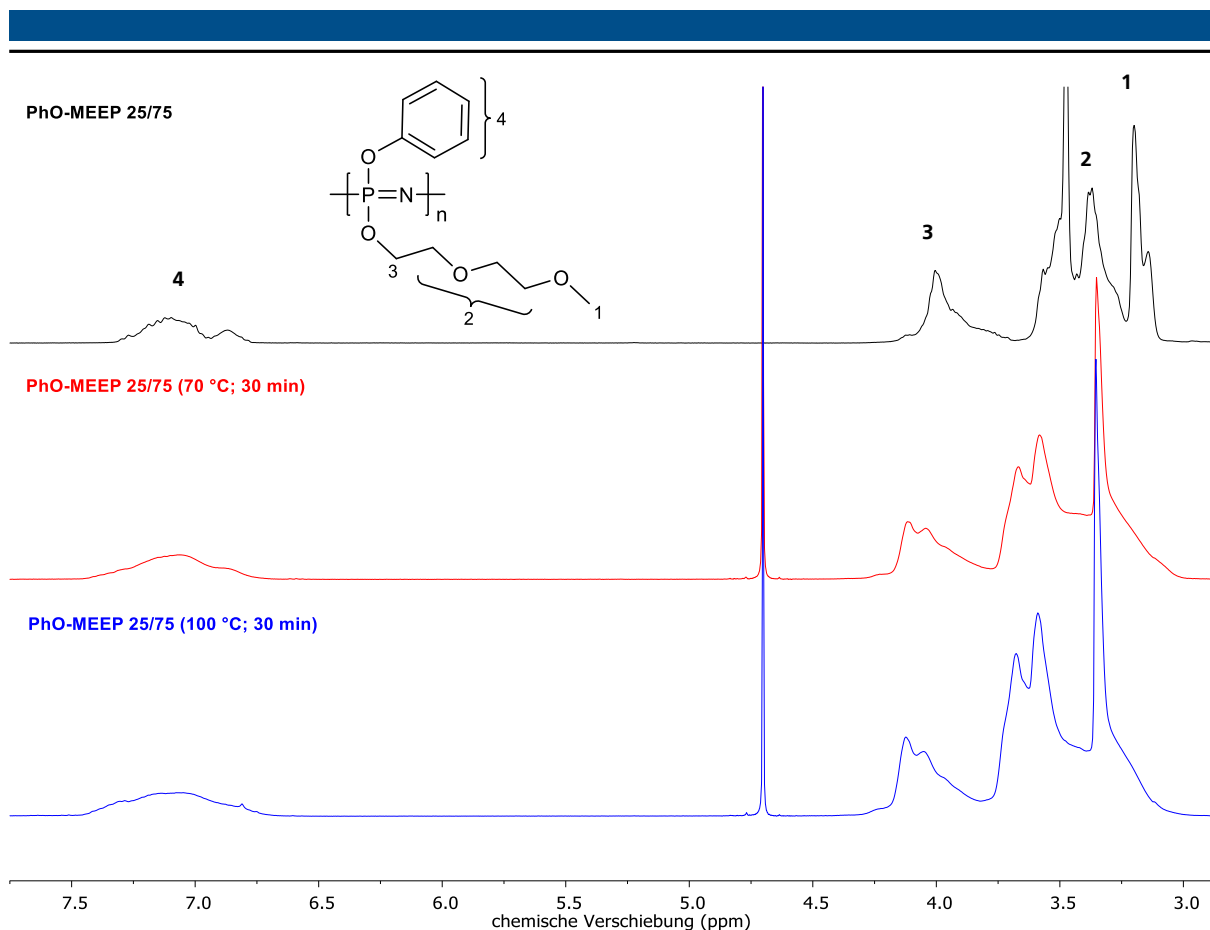


**Abbildung 49:** Darstellung der Molmassenverteilungen des PhO-MEEP 25/75 vor (schwarz) und nach der Sulfonierung bei 70 °C (rot) und bei 100 °C (blau). Verwendet wurde das SEC-Setup mit einem Eluentensystem aus DMF und LiBr und Kalibration gegen PMMA-Standards.

**Tabelle 14:** Tabellarische Darstellung der Ausbeute und der SEC-Ergebnisse der Produkte der polymeranalogen Umsetzung des PhO-MEEP 25/75.

Polymer	$M_n / 10^4 \text{ g mol}^{-1}$	$M_w / 10^4 \text{ g mol}^{-1}$	$\bar{D}$	Ausbeute
PhO-MEEP 25/75	6,2	21,1	3,4	
PhO-MEEP 25/75 bei 70 °C / 30 min	2,7	10,6	3,9	51 %
PhO-MEEP 25/75 bei 100 °C / 30 min	3,0	7,9	2,6	39 %

Die Ergebnisse der Analyse der Polymere mittels SEC aus **Abbildung 49** werden in **Tabelle 14** aufgeführt und zeigen, dass ein Abbau der Polymere bei 70 °C und bei 100 °C Reaktionstemperatur stattgefunden hat, was auch anhand der Ausbeuten verdeutlicht wird. Es kann bei 100 °C nach 30-minütiger Reaktionszeit weniger Produkt isoliert werden. Eine Berechnung des Sulfonierungsgrades wie bereits für das SPhOP, ist für die PhO-MEEP Polymere anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (**Abbildung 50**) nicht möglich, da das Signal der aromatischen Einheit bereits vor der Sulfonierung aufgespalten ist (vgl. **Abbildung 31**). Diese Aufspaltung ist auf die gemischtsubstituierten Wiederholungseinheiten des PhO-MEEP zurückzuführen. Nach der Sulfonierung kann nur ein verbreitertes Signal detektiert werden. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren der Produkte zeigen kaum Veränderungen und sind **Abbildung 10.23** und **Abbildung 10.25** im Anhang zu entnehmen.

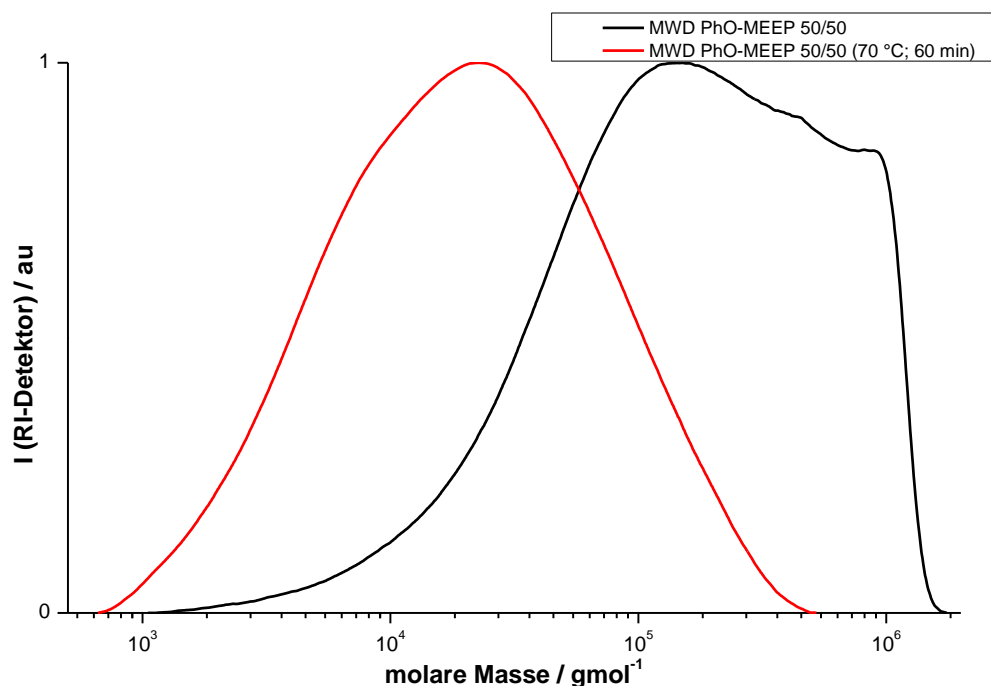


**Abbildung 50:** Darstellung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des PhO-MEEP 25/75-Polymers und der Sulfonierungsprodukte. Das Spektrum des Ausgangspolymers (schwarz) wurde in THF- $d_8$  und die Spektren der Derivate (rot/blau) in  $\text{D}_2\text{O}$  aufgenommen Zuordnung:  $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,1 (1- $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,5 (m, 3- $\text{CH}_2$ ), 7,2-6,7 (m, 4-arom.), 3,67 ppm (THF), 4,7 ppm ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Die Verbreiterung des Signals der aromatischen Einheit deuten darauf hin, dass eine Sulfonierung des Polymers stattgefunden hat. Die Signale der Oligoethereinheit sind sowohl im Ausgangspolymer als auch in den sulfonierten Polymeren wiederzufinden. Es hat kein vollständiger Abbau des Polymers wie zuvor beobachtet stattgefunden. Ein Sulfonierungsgrad kann nicht ermittelt werden. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Produkts zeigt ein verbreitertes Signal zwischen -10 und 0 ppm. Dies lässt auf einen beginnenden Abbau des Polymerrückgrats schließen. Das Spektrum kann **Abbildung 10.27** im Anhang entnommen werden.

Um überprüfen zu können, ob die Anzahl der Phenoxyeinheiten einen Einfluss auf die Stabilität des Polymers hat und ob ein Sulfonierungsgrad bei einem höheren Anteil an Phenoxyeinheiten bestimmt werden kann, wurde die Sulfonierungsreaktion mit dem zuvor beschriebenen PhO-MEEP 50/50 Polymer wiederholt. Für die Umsetzungen wird eine Reaktionstemperatur von 70 °C festgelegt, da bei dieser Temperatur mehr Produkt isoliert werden kann. Die Reaktionszeit wurde auf 60 min festgesetzt, da zuvor keine ausreichende Signalaufspaltung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erreicht wurde, um eine Berechnung des Sulfonierungsgrades zu ermöglichen.

In **Abbildung 51** ist die Molmassenverteilung des sulfonierten PhO-MEEP 50/50 der des Ausgangspolymers gegenübergestellt.

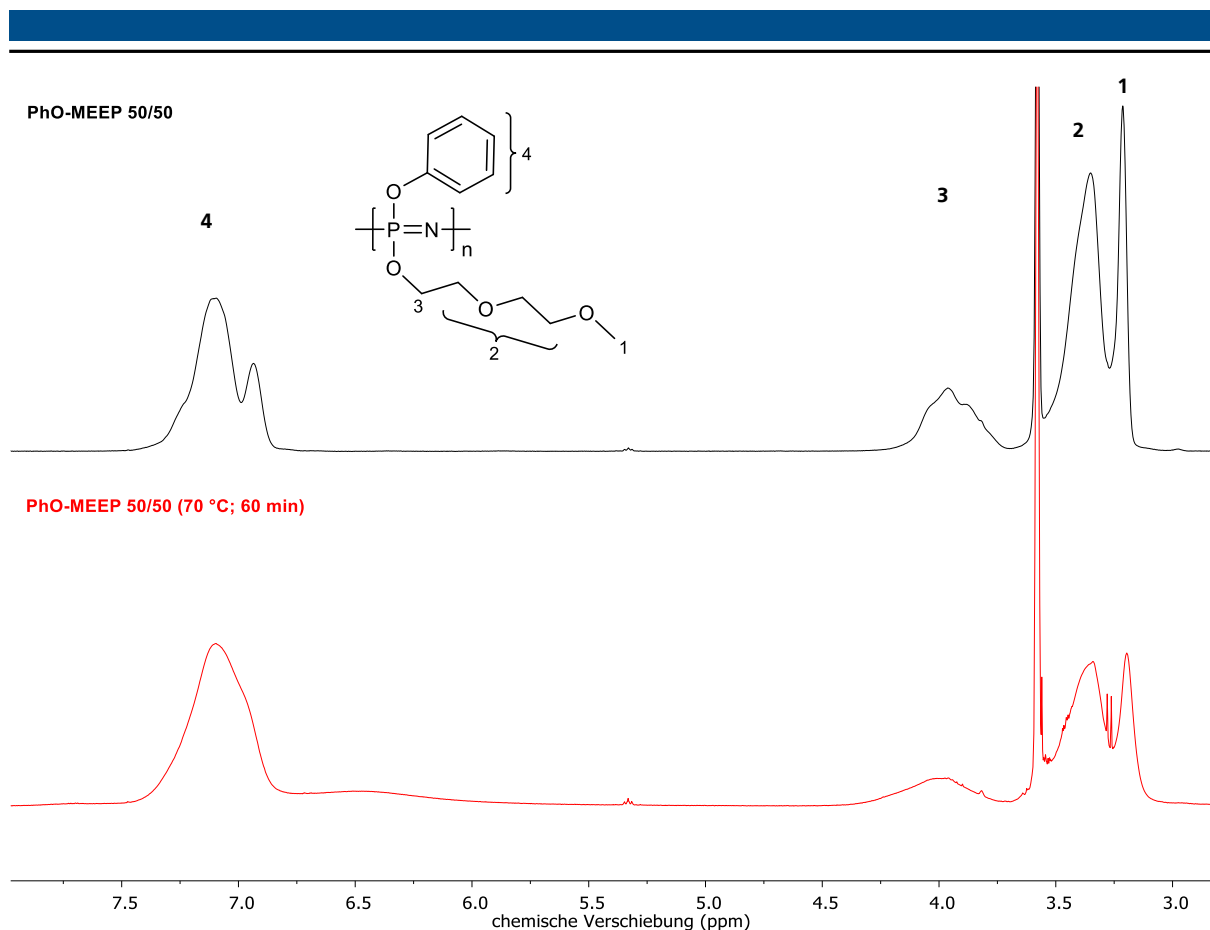


**Abbildung 51:** Darstellung der Molmassenverteilungen des PhO-MEEP 50/50 vor (schwarz) und nach der Sulfonierung bei 70 °C (rot). Verwendet wurde das SEC-Setup mit einem Eluentensystem aus DMF und LiBr und Kalibration gegen PMMA-Standards.

**Tabelle 15:** Tabellarische Darstellung der SEC-Ergebnisse der Produkte der polymeranalogen Umsetzung des PhO-MEEP 50/50.

Polymer	$M_n / 10^4 \text{ g mol}^{-1}$	$M_w / 10^4 \text{ g mol}^{-1}$	$\bar{D}$	Ausbeute
PhO-MEEP 50/50	6,2	29,6	4,8	
PhO-MEEP 50/50 bei 70 °C / 60 min	1,0	4,0	4,1	40 %

Auch in der Molmassenverteilung des sulfonierten PhO-MEEP mit 50 % Phenoxyeinheiten lässt sich ein Abbau der Molmasse des Polymers anhand des Verlaufs der Molmassenverteilungen in **Abbildung 51** beobachten. Die Ergebnisse in **Tabelle 15** zeigen, dass die zahlenmittlere Molmasse um ca. 80 % abgenommen hat. In **Abbildung 52** sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Ausgangspolymers und des sulfonierten Derivats dargestellt. Auch für dieses Derivat ist eine Bestimmung des Substitutionsgrades anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nicht möglich. Die Verringerung der mittleren Molmassen und die geringe Ausbeute legen jedoch nahe, dass der Abbau des Polymers aufgrund der Oligoethereinheiten für die PhO-MEEP-Polymere stärker ausgeprägt ist als für das rein phenoxy-substituierte Polyorganophosphazen PhOP.

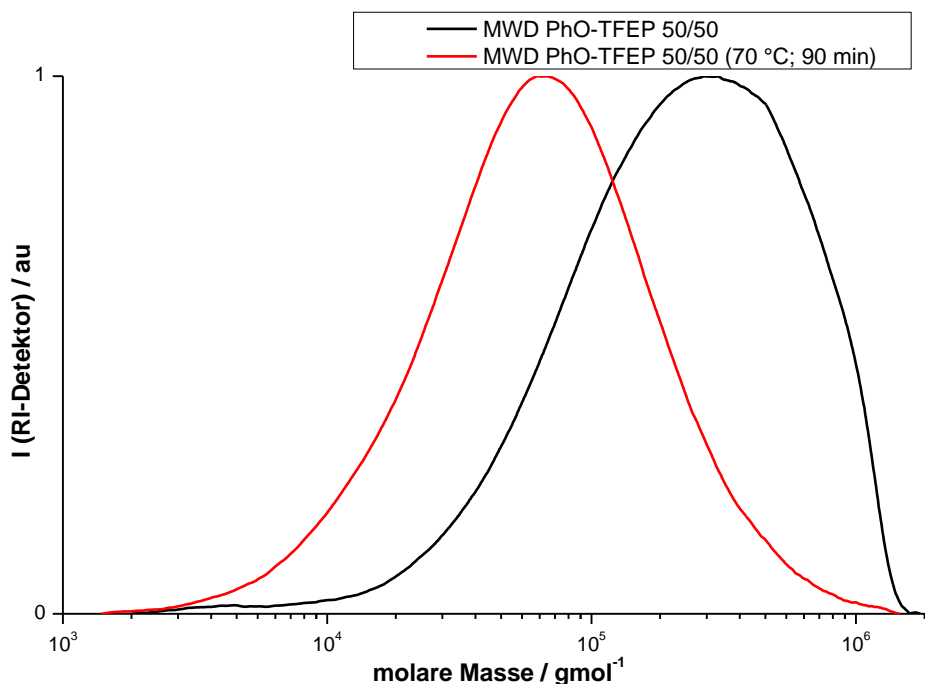


**Abbildung 52:** Darstellung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des PhO-MEEP 50/50-Polymers und des Sulfonierungsprodukts. Zuordnung: <sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,1 (1-CH<sub>3</sub>), 3,7-3,39 (m, 2-CH<sub>2</sub>), 4,14-3,5 (m, 3-CH<sub>2</sub>), 7,2-6,7 (m, 4-arom.), 3,67 ppm (THF).

Da die Vermutung nahe lag, dass der Abbau des Polymers durch die Oligoethereinheiten begünstigt wird, wurden diese durch eine säurestabile und Trifluorethanolgruppe ersetzt und so ein Polymer mit 50 % Trifluorethoxyeinheiten generiert. Die <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren des Polymers können **Abbildung 10.28** und **Abbildung 10.29** im Anhang entnommen werden. Das so erhaltene Poly[(phenoxy-co-trifluorethoxy)phosphazen] (PhO-TFEP) wurde entsprechend des PhO-MEEPs mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt und anschließend analog analysiert. Hierbei wird die Reaktionsdauer erneut um 30 Minuten auf 90 Minuten verlängert. So konnte ermittelt werden, ob die Erhöhung der Reaktionszeit einen höheren Sulfonierungsgrad ermöglicht.

In **Abbildung 53** sind die Molmassenverteilung des PhO-TFEP 50/50-Polymeres vor und nach der Sulfonierung gegenübergestellt. Die resultierenden zahlen- und gewichtsmittleren Molmassen für beide Proben sind **Tabelle 16** zu entnehmen.





**Abbildung 53:** Darstellung der Molmassenverteilungen des PhO-TFEP 50/50 vor (schwarz) und nach der Sulfonierung bei 70 °C (rot). Verwendet wurde das Setup mit einem Eluentensystem aus DMF und LiBr und Kalibrierung gegen PMMA-Standards.

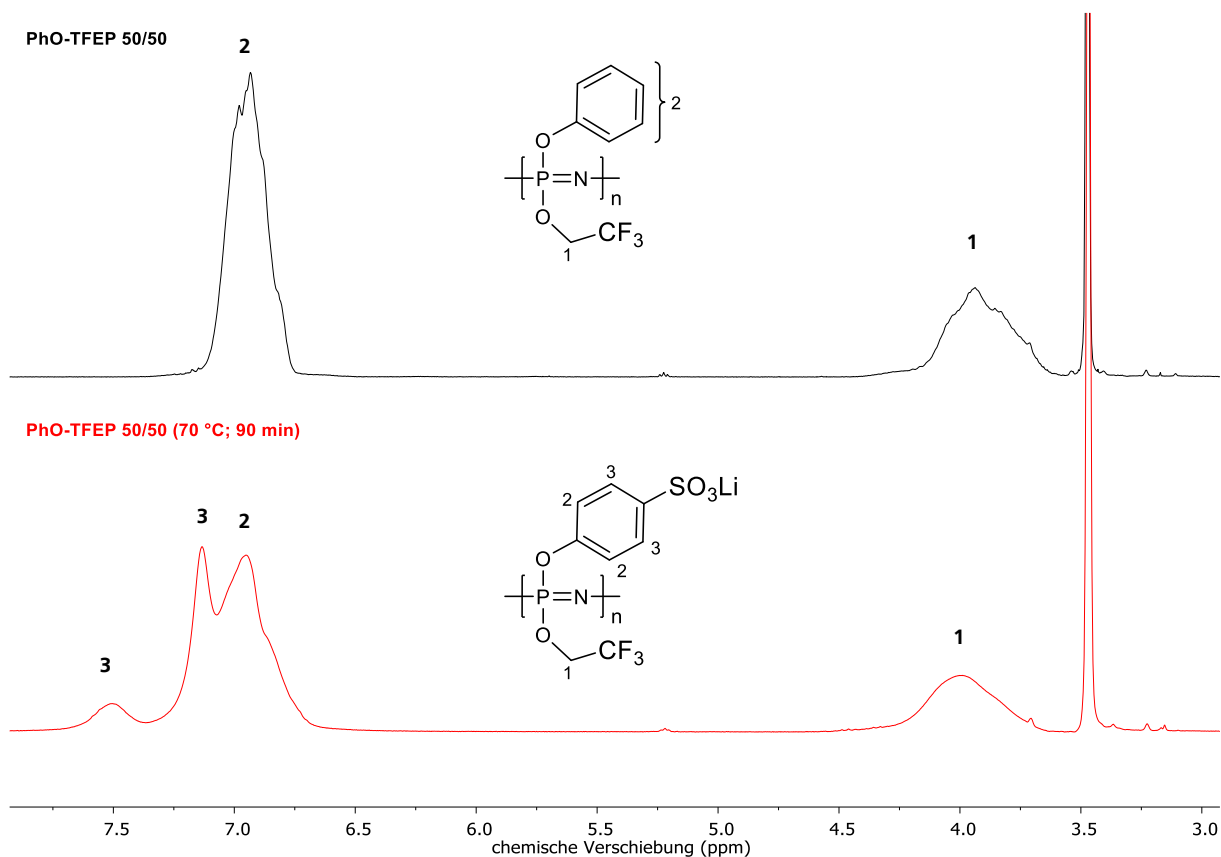
**Tabelle 16:** Tabellarische Darstellung der SEC-Ergebnisse der Produkte der polymeranalogen Umsetzung des PhO-TFEP 50/50.

Polymer	$M_n / 10^4 \text{ g mol}^{-1}$	$M_w / 10^4 \text{ g mol}^{-1}$	$\bar{D}$	Ausbeute
PhO-TFEP 50/50	14,0	32,8	2,3	
PhO-TFEP 50/50 (70 °C / 90 min)	3,7	9,3	2,5	65 %

Die chromatographische Analyse der Proben zeigte ebenfalls einen Abbau des Polymers, jedoch weniger stark ausgeprägt als bei PhO-MEEP 50/50. Dies lässt darauf schließen, dass der Abbau des Polymers tatsächlich mit der Labilität der Oligoethereinheiten gegenüber der starken Säure zu erklären ist. Die Bestimmung des Sulfonierungsgrads wurde anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in **Abbildung 54** angestrebt. Die Berechnung erfolgt mit Gleichung (4.1) mittels der in **Tabelle 17** aufgeführten Integrale. Hierbei ist zu beachten, dass aufgrund der ungenügenden Signaltrennung der berechnete Sulfonierungsgrad nur als Approximation zu werten ist.

**Tabelle 17:** Darstellung der Integrale der Signale des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums aus **Abbildung 53** zur Berechnung des Anteils sulfonierter Phenoxygruppen im PhO-TFEP-Polymers anhand von Gleichung (4.1). Die Integrale wurden **Abbildung 10.30** im Anhang entnommen.

Polymer	Integral 7,1-6,7	Integral 7,6-7,1	Sulfonierungsgrad
PhO-TFEP 50/50_sulfoniert	5	2,91	60 %

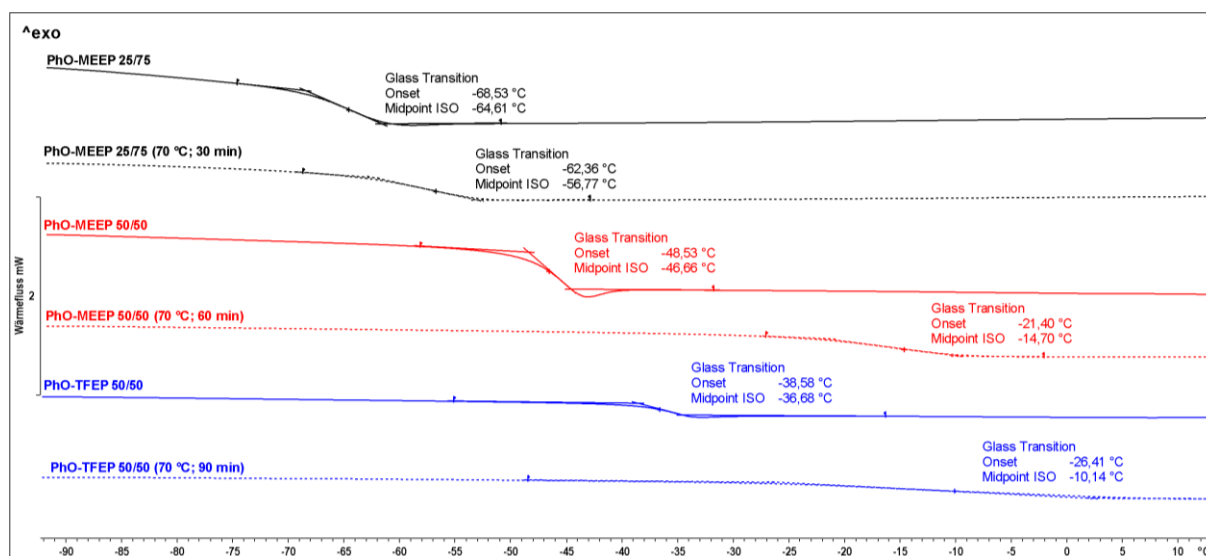


**Abbildung 54:** Darstellung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des PhO-TFEP 50/50-Polymers und des Sulfonierungsprodukts. Zuordnung: <sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 4,25-3,75 (1-CH<sub>2</sub>), 7,1-6,7 (m, 2-arom., 5H), 7,2-7,1 (m, 3-arom. neben SO<sub>3</sub>H, 2H) 7,6-7,3 (m, 3-arom. neben SO<sub>3</sub>H, 2H) 3,67 ppm (THF).

Der Vergleich der Ausbeuten zeigt, dass bei allen Versuchen mindestens 35 % der eingesetzten Polymermenge abgebaut wurden. Dies ging einher mit der Analyse der Polymere mittels SEC anhand derer nachgewiesen werden konnte, dass die mittleren Molmassen der Proben durch die Behandlung mit Schwefelsäure erheblich abgenommen hatten. Für das PhO-MEEP 50/50-Polymer konnte jedoch nach 60 min Reaktionszeit immer noch 40 % Ausbeute generiert werden. Für die gemischtsubstituierten, oligoetherhaltigen Polymere aufgrund von Signalüberlappung im <sup>1</sup>H-NMR konnte kein Sulfonierungsgrad ermittelt werden.

Das PhOP und PhO-TFEP 50/50-Polymer wiesen des Weiteren wesentlich höhere Ausbeuten auf, was die Vermutung untermauerte, dass die Oligoethereinheiten die Angriffspunkte für den Polymerabbau während der Reaktion darstellen. Für das PhOP-Polymer wurde ein Sulfonierungsgrad von 40 % ermittelt, für das PhO-TFEP 50/50-Polymer konnte der Sulfonierungsgrad mit ca. 60 % nur approximiert werden. Es zeigte sich, dass trotz der geringeren Temperatur durch Erhöhen der Reaktionszeit ein höherer Sulfonierungsgrad erreicht werden konnte.

Die weiteren Analysen der Polymere wurden mittels DSC durchgeführt, die gemessenen Thermogramme sind in **Abbildung 55** dargestellt. Wenn eine Sulfonierung der Polymere erfolgreich ist, so ist eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur zu erwarten, da eine Versteifung des Polymerrückgrates durch das Anbringen der Säuregruppen auftreten konnte. Dies ist für alle analysierten Polymere nachweisbar.



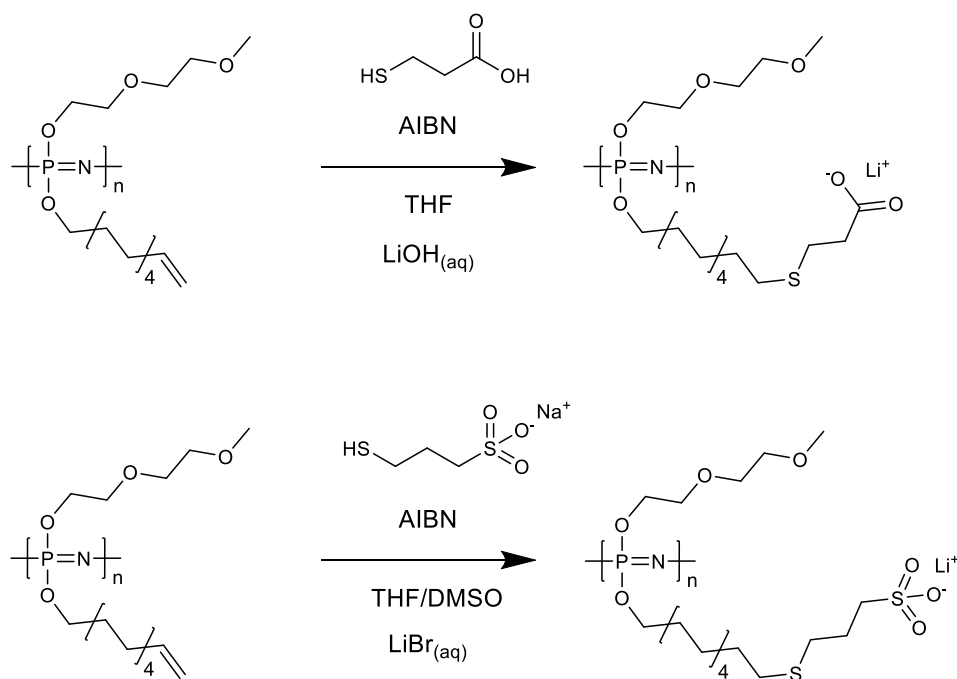
**Abbildung 55:** Darstellung der Thermogramme der PhOP-Polymere PhO-MEEP und PhO-TFEP (2.HL; -120 °C – 150 °C; N<sub>2</sub>; 20 Kmin<sup>-1</sup>; exo<sup>^</sup>). Aufgetragen sind das Polymer mit 25 % Phenoxyeinheiten vor (schwarz, durchgezogen) und nach (schwarz, gepunktet) der Sulfonierung, ebenso das Polymer mit 50 % Phenoxyeinheiten vor (rot, durchgezogen) und nach (rot, gepunktet) der Sulfonierung. Das Polymer mit 50 % Trifluorethoxyanteil ist ebenfalls vor (blau, durchgezogen) und nach (blau; gepunktet) der Sulfonierung gezeigt. Es zeigt sich, dass bei allen Polymeren eine Zunahme der Glasübergangstemperatur durch das Anbringen der Sulfonsäuregruppen detektiert werden kann.

Die Sulfonierung von Aromaten mit konzentrierter Schwefelsäure für die Generierung von Polyelektrolyten auf Polyphosphazenenbasis ist nur bedingt für diese Anwendung geeignet. Die Methode ist darin begrenzt, dass nur ein Bruchteil der Phenoxygruppen sulfonsäurefunktionalisiert werden konnte und die Polymere den Reaktionsbedingungen nicht standhalten. Insbesondere die für das MEEP typischen Oligoetherfunktionen erweisen sich als zu labil bei den gewählten Reaktionsbedingungen. Grundsätzlich ist es jedoch möglich, rein aromatisch substituierte Polyphosphazene auf diese einfache Art und Weise zu sulfonieren.

#### 4.4.2. Polymeranaloge Umsetzung der UMEEP-Polymere

Da die Sulfonierungsreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure einen Abbau der Polymere zur Folge hatte, wurde eine solche Methode zur Einführung von Säuregruppen in die Polyphosphazene gesucht. Eine schonende Strategie zur Anbringung von geladenen Einheiten, in diesem Fall Säuregruppen, stellt die Thiol-Ene-Click Reaktion dar. Hierbei können Thiole entweder radikalisch, katalytisch oder ionisch an Doppelbindungen addiert werden (siehe 2.4.4). Werden thiole funktionalisierte Säuren, zum Beispiel Mercaptopropionsäure, und Polymere, die endständige Doppelbindungen in ihren Seitengruppen aufweisen, miteinander zur Reaktion gebracht, sollten die zuvor ungeladenen Polymeren zu Polyelektrolyten umgesetzt werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher die in 4.3.3 beschriebenen Undecenoxyeinheiten tragenden MEEP-artigen Polymere mittels Thiol-Ene-Click-Reaktionen polymeranalog umgesetzt. Als Thiol wurde dabei zum einen 3-Mercaptopropionsäure verwendet, das zu einem carboxylatfunktionalisierten Polymer führte und Zum anderen wird Natrium-3-mercaptopropansulfonat, das zu einem sulfonatfunktionalisierten Polymer führt, verwendet. Hierbei wurde Wert daraufgelegt, dass zwei Säurefunktionen mit verschiedenen elektronischen Situationen ausgewählt wurden. Es sollten damit zwei unterschiedliche chemische Umgebungen für die gebundenen Lithiumionen geschaffen werden. Beide Funktionalisierungsreaktionen erfolgten radikalinduziert. Die Umsetzungen zum Carboxylat wurden dabei in THF, die zum Sulfonat in einem THF/DMSO-Gemisch durchgeführt. Anschließend werden die Reaktionsmischungen gegen destilliertes Wasser und abschließend zum Kationenaustausch gegen Lithiumhydroxyldlösung dialysiert. Es können so 6 Polymere mit unterschiedlicher Zusammensetzung und jeweils zwei verschiedenen Säuregruppen generiert werden. Das zugrundeliegende Reaktionsschema ist in **Schema 14** dargestellt.

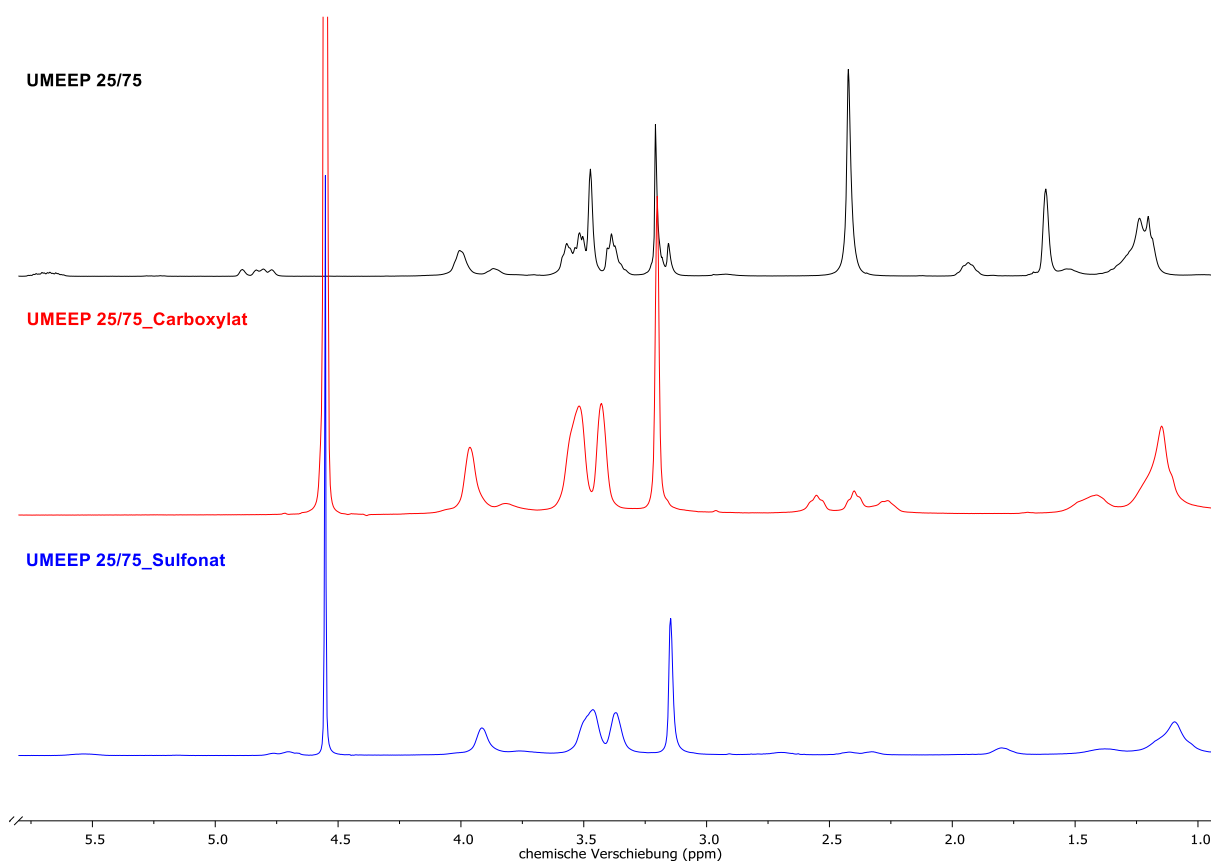


**Schema 14:** Darstellung der Reaktionsschema für die Funktionalisierung der undecenoxymodifizierten MEEP-artigen Polymere UMEEP. Verwendet wird eine radikalische Thiol-Ene-Click Reaktion mit AIBN als Radikalbildner und an das Funktional angepasste Lösungsmittel. Die Aufarbeitung der Reaktion dient gleichzeitig zur Deprotonierung (LiOH) bzw. zum Kationenaustausch am Polymer (LiBr).

Da die funktionalisierten Polymere im DMF/LiBr-Eluentensystem nicht löslich waren, konnten nur die bereits beschriebenen Molmassenverteilungen der Ausgangspolymere bestimmt werden. Die Analyse der Polymere in einem wässrigen Puffersystem als Eluent war aufgrund der starken Adsorption der Proben an das Säulenmaterial nicht möglich.

Die Funktionalisierungen werden anhand von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren über den Verlust der Doppelbindungen nachgewiesen. Weiterhin wurden die Polymere anhand der Thermogramme aus DSC hinsichtlich ihrer Glasübergangstemperaturen analysiert, da diese Temperaturen als Indikator für eine Reduktion der Kettenbeweglichkeit durch die ionischen Gruppen dienen.

Zunächst wurden die Spektren der Produkte aus den Synthesen mit UMEEP 25/75, d.h. dem undecenoxymodifizierten Polymer mit dem geringsten Doppelbindungsanteil, verglichen. Hierzu sind in **Abbildung 56** die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der beiden Polymere im Vergleich zum Grundpolymer aufgetragen. Die Ermittlung des Umsatzes erfolgte anhand des im Polymer verbleibenden Anteils an Doppelbindungen und ist in **Tabelle 18** aufgeführt. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Produkte sind **Abbildung 10.33** und **Abbildung 10.35** aus dem Anhang zu entnehmen.

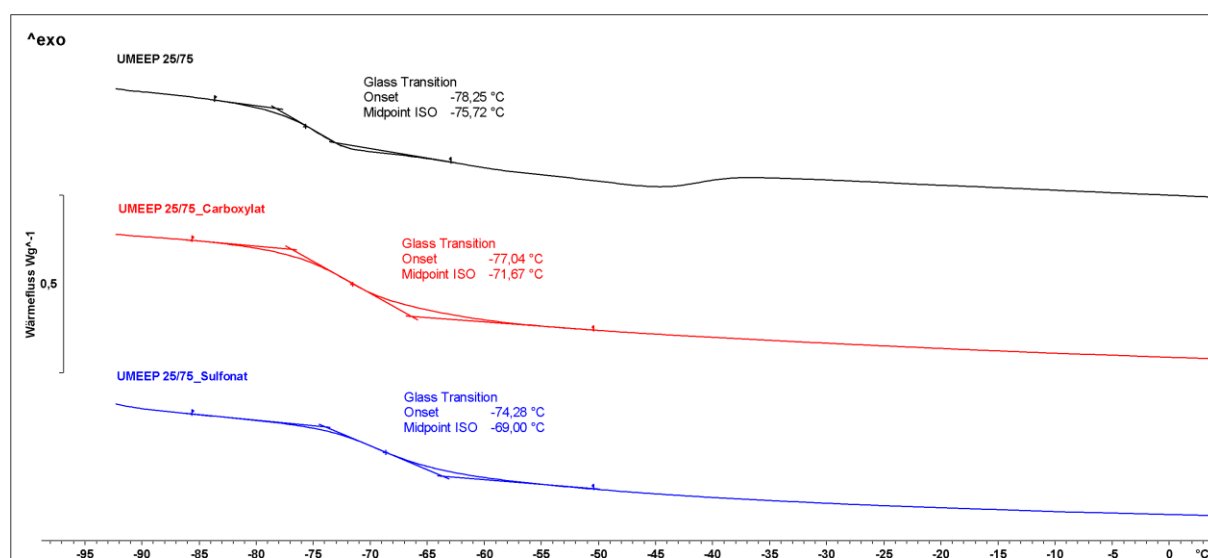


**Abbildung 56:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Grundpolymers mit ca. 25 % Undecenoxyeinheiten (schwarz) mit den mittels Thiol-Click-Reaktion zum Carboxylat (rot) und zum Sulfonat (blau) umgesetzten Polymeren. Die Zuordnung entspricht der des Grundpolymers aus 4.3.3.. Das Spektrum des Grundpolymers wurde in d-THF, die Spektren der funktionalisierten Polymere in  $\text{D}_2\text{O}$  als Lösungsmittel aufgenommen. Die neu auftretenden Signale im Bereich zwischen 2,0 und 2,8 ppm sind den Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des 3-Mercaptopropionsäurerestes (rot) bzw. des Natrium-3-mercaptop-1-propansulfonatrestes (blau) zuzuordnen.

**Tabelle 18:** Umsatz der Funktionalisierungsreaktionen bezogen auf die Doppelbindungen des UMEEP 25/75, anhand von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Hierzu werden, ähnlich der Berechnung der absoluten Anteile an Doppelbindungen, das Integral des Peaks der zwei Protonen an der Doppelbindung (5,0 – 4,8 ppm) ins Verhältnis zum Integral des Peaks der Protonen der Methoxygruppe (3,25 - 3,18 ppm) gesetzt. Der berechnete Umsatz, bezieht sich auf den Anteil der umgesetzten Doppelbindungen des Polymers. Die angegebenen Integrale sind **Abbildung 10.32** und **Abbildung 10.34** dem Anhang zu entnehmen.

Polymer	I (3,45-3,38 ppm)	I (5,0-4,8 ppm)	Umsatz	Anteil Funktional
UMEEP 25/75 Carboxylat	3,0	0,01	99 %	25 %
UMEEP 25/75 Sulfonat	3,0	0,05	94 %	24 %

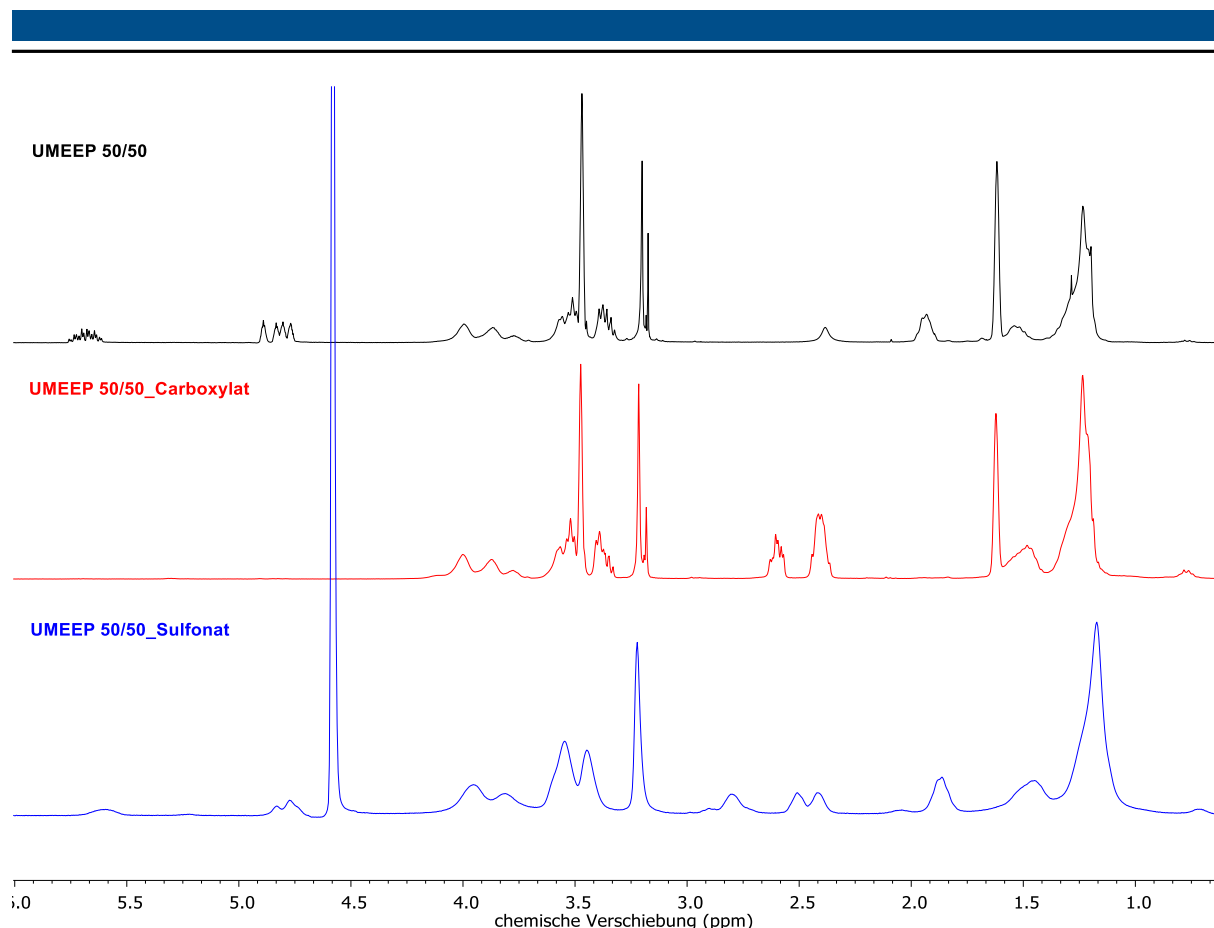
Es kann somit nachgewiesen werden, dass ein nahezu vollständiger Umsatz der Doppelbindungen für das Polymer mit 25 % Undecenoxyeinheiten möglich ist. Die weitere Analyse der Polymere erfolgte mittels DSC. Die Thermogramme für Carboxylat und Sulfonat sowie für das Grundpolymer sind in **Abbildung 57** aufgetragen.



**Abbildung 57:** Darstellung der Thermogramme des undecenolmodifizierten MEEP-Polymers mit einem Undecenoxanteil von 28 % (UMEEP 25/75) vor und nach den Umsetzungen mittels Thiol-Ene-Clickreaktion. Aufgetragen sind das Grundpolymer (schwarz), das carboxylat- (rot) und das sulfonatfunktionalisierte (blau) Polymer (2.HL;  $-120^{\circ}\text{C}$  –  $150^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{N}_2$ ;  $20\text{ Kmin}^{-1}$ ;  $\text{exo}^{\wedge}$ ).

Die DSC-Messungen zeigen, dass die Glasübergangstemperatur der funktionalisierten Polymere kaum verändert werden. Der detektierte Anstieg um maximal  $5^{\circ}\text{C}$  wird als vernachlässigbar gering eingestuft. Die Kristallisation der Seitenketten des UMEEPs kann durch das Anbringen der funktionellen Gruppen unterdrückt werden.

Analog werden die Polymere mit ca. 50 % und 65 % Undecenoxyeinheiten analysiert und charakterisiert. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des UMEEP 50/50 sind in **Abbildung 58** und die Ergebnisse der Umsatzberechnungen in **Tabelle 19** aufgeführt. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Produkte sind **Abbildung 10.37** und **Abbildung 10.39** aus dem Anhang zu entnehmen.

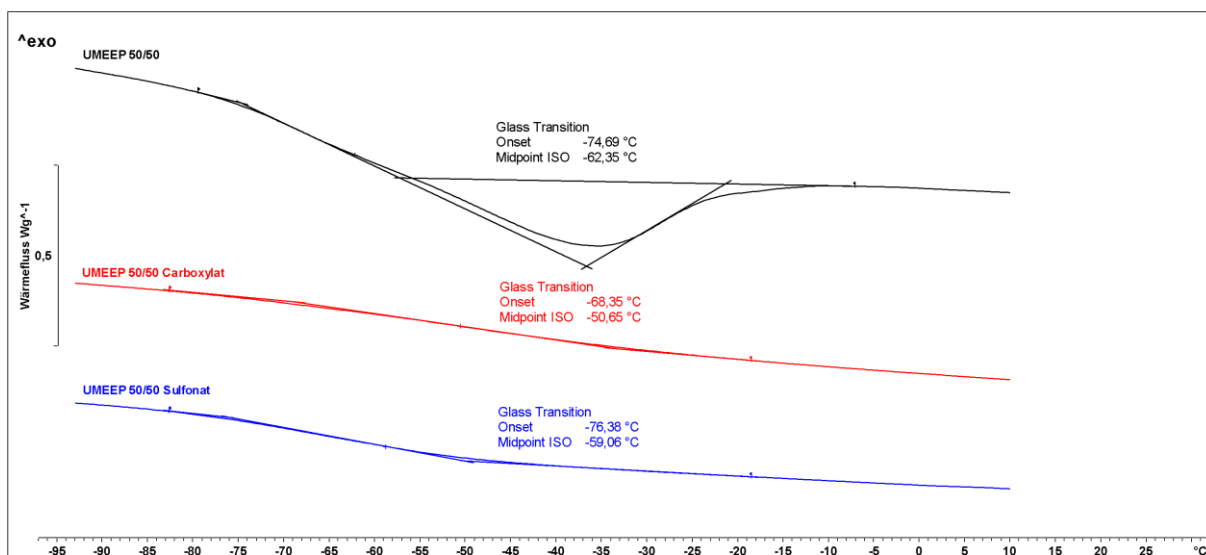


**Abbildung 58:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Grundpolymers mit 48 % Undecenoxyeinheiten (schwarz) mit den mittels Thiol-Click-Reaktion zum Carboxylat (rot) und zum Sulfonat (blau) umgesetzten Polymere. Die Zuordnung entspricht der des Grundpolymers aus 4.3.3.. Das Spektrum des Grundpolymers und des UMEEP 45/55 wurde in THF, die Spektren des sulfonatfunktionalisierten Polymers in  $\text{D}_2\text{O}$  als Lösungsmittel aufgenommen. Die Signale im Bereich zwischen 2,0 und 2,8 ppm sind den Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des 3-Mercaptopropionsäurerestes (rot) bzw. des Natrium-3-mercaptop-1-propansulfonatrestes (blau) zuzuordnen.

**Tabelle 19:** Umsatz der Funktionalisierungsreaktionen des UMEEP 50/50, anhand von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Hierzu wurden, ähnlich der Berechnung der absoluten Anteile an Doppelbindungen, das Integral des Peaks der zwei Protonen an der Doppelbindung (5,0 – 4,8 ppm) ins Verhältnis zum Integral des Peaks der Protonen der Methoxygruppe (3,45 - 3,38 ppm) gesetzt. Der berechnete Umsatz, bezieht sich auf den Anteil der umgesetzten Doppelbindungen des Polymers. Die angegebenen Integrale sind **Abbildung 10.36** und **Abbildung 10.38** dem Anhang zu entnehmen.

Polymer	I (3,45-3,38 ppm)	I (5,0-4,8 ppm)	Umsatz	Anteil Funktional
UMEEP 45/55 Carboxylat	3,0	0,02	99 %	50 %
UMEEP 45/55 Sulfonat	3,0	0,34	85 %	43 %

Auch hier konnte ein vollständiger Umsatz der Doppelbindungen erreicht werden. Die weitere Analyse erfolgte mittels DSC. Das Thermogramm der Messung des Grundpolymers sowie der beiden funktionalisierten Polymere ist in **Abbildung 59** aufgeführt.

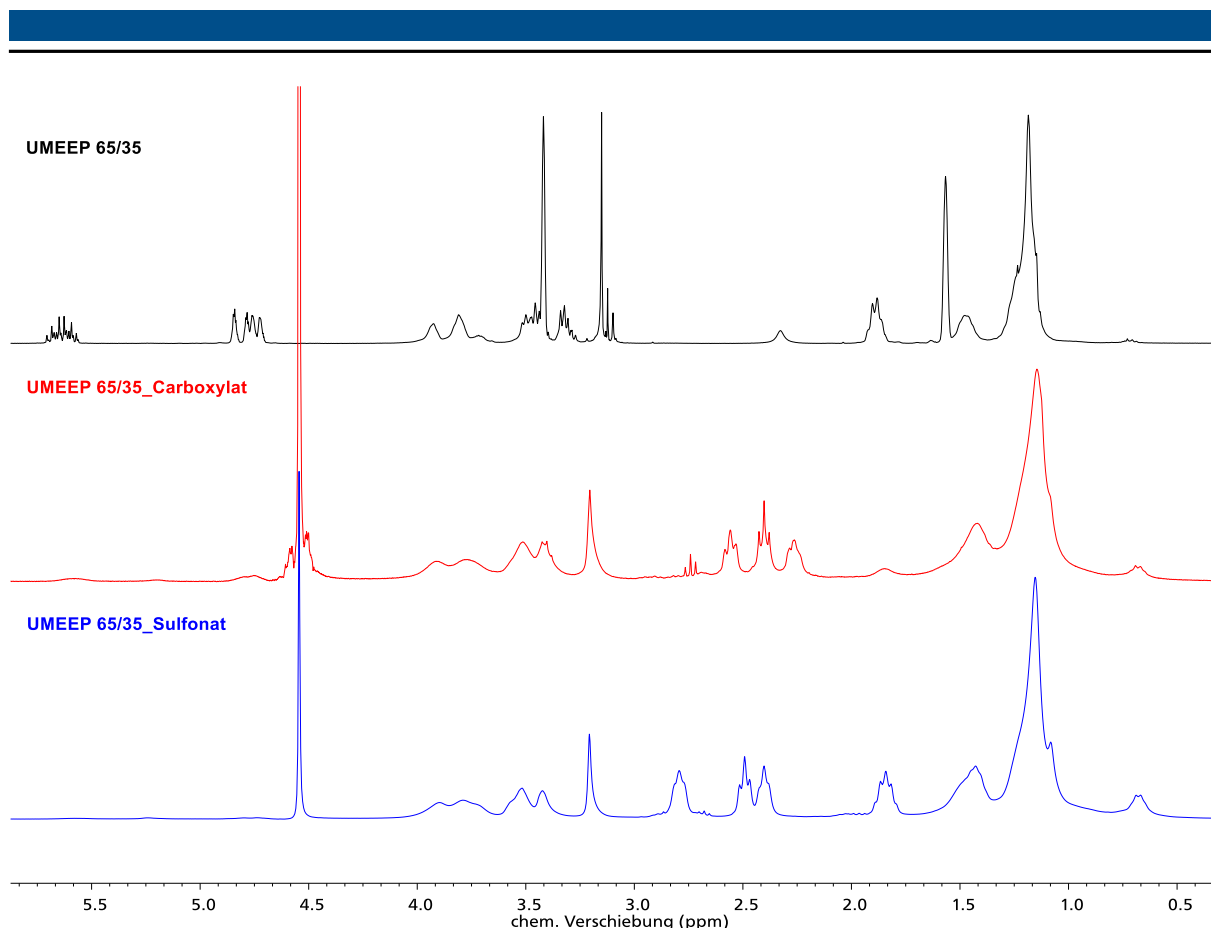


**Abbildung 59:** Darstellung der Thermogramme des undecenolmodifizierten MEEP-Polymers mit einem Undecenoxyanteil von 52 % (UMEEP 50/50) vor und nach den Umsetzungen mittels Thiol-Ene-Clickreaktion. Aufgetragen sind das Grundpolymer (schwarz), das carboxylat- (rot) und das sulfonatfunktionalisierte (blau) Polymer (2.HL; -120 °C – 150 °C; N<sub>2</sub>; 20 Kmin<sup>-1</sup>; exo<sup>^</sup>).

Die zuvor beschriebene Unterdrückung der Kristallisation der Seitenketten kann nachgewiesen werden. Die Glasübergangstemperatur ist kaum erhöht gegenüber der des Ausgangspolymers. Jedoch zeigt das carboxylatfunktionalisierte Polymer eine höhere Glasübergangstemperatur als das sulfonatfunktionalisierte Polymer oder als das zuvor beschriebene UMEEP 25/75\_Carboxylat-Polymer. Desweiteren zeigt sich, dass der Glasübergang weitaus schwächer ausgeprägt ist, als im zuvor beschrieben Polymer mit 25 %.

Abschließend wird auch das Polymer mit ca. 65 % Undecenoxyeinheiten umgesetzt und analysiert. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind in **Abbildung 60** aufgeführt, die Ergebnisse der Umsatzberechnung wurden in **Tabelle 20** zusammengefasst. Die zugehörigen <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Produkte können **Abbildung 10.41** und **Abbildung 10.43** aus dem Anhang entnommen werden.



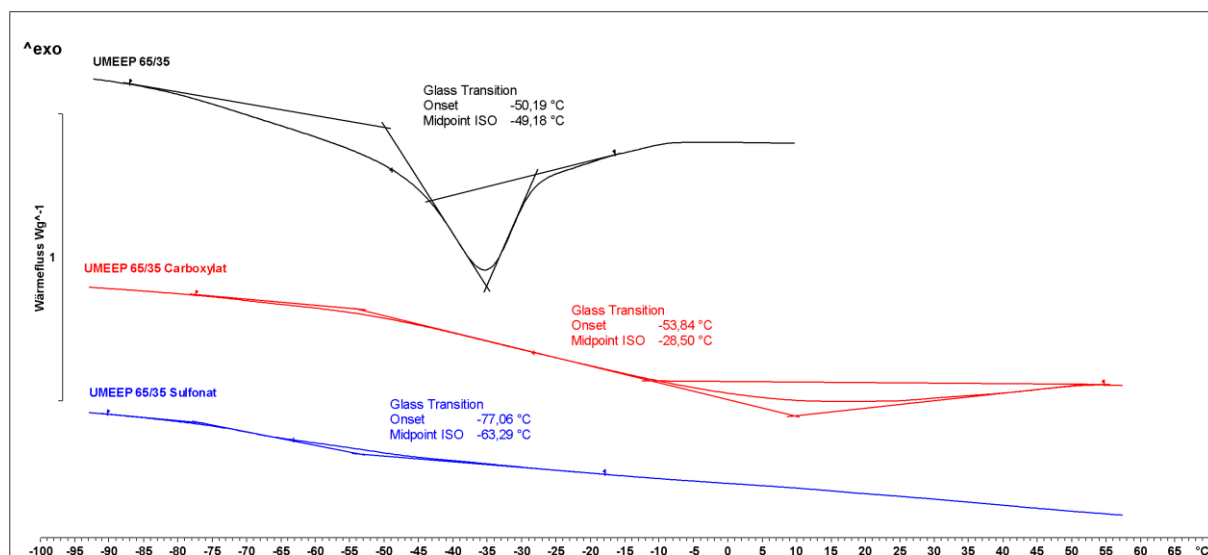


**Abbildung 60:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Grundpolymers mit 65 % Undecenoxyeinheiten (schwarz) mit den mittels Thiol-Click-Reaktion zum Carboxylat (rot) und zum Sulfonat (blau) umgesetzten Polymere. Die Zuordnung entspricht der des Grundpolymers aus 4.3.3.. Das Spektrum des Grundpolymers wurde in THF, die Spektren der funktionalisierten Polymere in  $\text{D}_2\text{O}$  als Lösungsmittel aufgenommen. Die Signale im Bereich zwischen 2,0 und 2,8 ppm sind den Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des 3-Mercaptopropionsäurerestes (rot) bzw. des Natrium-3-mercaptop-1-propansulfonatrestes (blau) zuzuordnen.

**Tabelle 20:** Umsatz der Funktionalisierungsreaktionen bezogen auf die Doppelbindungen des UMEEP 65/35, anhand von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Hierzu wurden, ähnlich der Berechnung der absoluten Anteile an Doppelbindungen, das Integral des Peaks der zwei Protonen an der Doppelbindung (5,0 – 4,8 ppm) ins Verhältnis zum Integral des Peaks der Protonen der Methoxygruppe (3,45 - 3,38 ppm) gesetzt. Der berechnete Umsatz, bezieht sich auf den Anteil der umgesetzten Doppelbindungen des Polymers. Die angegebenen Integrale sind **Abbildung 10.40** und **Abbildung 10.42** dem Anhang zu entnehmen.

Polymer	I (3,45-3,38 ppm)	I (5,0-4,8 ppm)	Umsatz	Anteil Funktional
UMEEP 65/35 Carboxylat	3,0	0,42	90 %	59 %
UMEEP 65/35 Sulfonat	3,0	0,02	99 %	65 %

Die Thermogramme der DSC-Messungen für das UMEEP 65/35 sind in **Abbildung 61** aufgetragen. Auch hier ist eine vollständige Unterdrückung der Kristallisation durch das Anbringen der geladenen Einheiten möglich. Es kann nach der Funktionalisierung des Polymers keine Kristallisation mehr nachgewiesen werden.



**Abbildung 61:** Darstellung der Thermogramme des undecenolmodifizierten MEEP-Polymers mit einem Undecenoxyanteil von 65 % (UMEEP 65/35) vor und nach den Umsetzungen mittels Thiol-Ene-Clickreaktion. Aufgetragen sind das Grundpolymer (schwarz), das carboxylat- (rot) und das sulfonatfunktionalisierte (blau) Polymer (2.HL; -120 °C – 150 °C; N<sub>2</sub>; 20 Kmin<sup>-1</sup>; exo<sup>^</sup>).

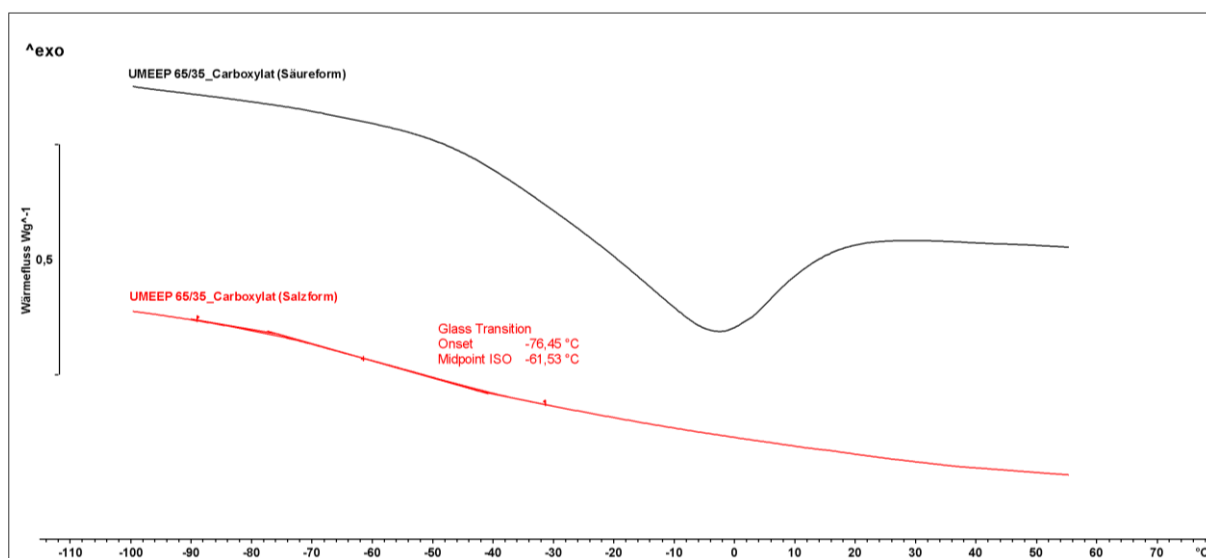
Da eine Ionenleitung in Polymeren direkt an die Kettenbeweglichkeit gekoppelt ist, kann die Lage des Glasübergangs als Hinweis für die Eignung des Materials als Ionenleiter dienen. Der Vergleich der Glasübergangstemperaturen vor und nach der Umsetzung der Polymere mit den Funktionalen zeigt, dass die angebrachten funktionellen Einheiten Einfluss auf die Kettenbeweglichkeit nehmen. Besonders deutlich wird dies bei den carboxylatfunktionalisierten UMEEP-Polymeren. Sie zeigen eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur mit steigendem Carboxylatgruppenanteil, wohingegen bei den sulfonatfunktionalisierten Polymere kaum Veränderung der Glasübergangstemperatur auch bei hohen Sulfonatanteilen zu bemerken sind. Dies ist auf die unterschiedlich stark polarisierten funktionellen Gruppen zurückzuführen. Die Sulfonatgruppe weist ein im Vergleich zum Carboxylat höheres Maß an Delokalisation der Elektronen auf und stellt daher eine schwächere Lewis-Base dar als das Carboxylation. Die Interaktionen mit den polarisierten Einheiten des *Backbones* ist für das Sulfonation schwächer ausgeprägt als für das Carboxylation und daraus folgt ein geringerer Einfluss auf die Glasübergangstemperatur.

Während der Aufreinigung der Polymere mittels Dialyse kann weiterhin beobachtet werden, dass ein Teil des Polymers bei Abnahme des pH-Wertes des Dialysemediums ausfällt. Nach ausreichender Gefriertrocknung sowohl des ausgefallenen Anteils, als auch der wässrigen Lösung können zwei unterschiedliche Produkte erhalten werden. Der gelöste Anteil des Polymers fällt als weißer feinpulvriger Feststoff an, während der unlösliche Anteil optisch dem MEEP ähnelt, aber wesentlich viskoser ist. Der lösliche Anteil (weiß) kann nach weiteren Untersuchungen dem Salz des Carboxylats, der unlösliche Teil (braun) der entsprechenden Carbonsäure zugeordnet werden. In **Abbildung 62** ist eine Fotografie der beiden Feststoffe abgebildet.



**Abbildung 62:** Optik der Säure- und Salzform der funktionalisierten Polymere am Beispiel des UMEEP 65/35\_Carboxylat.

Gibt man zu einer wässrigen Mischung des wasserunlöslichen Anteils (**Abbildung 62**; links) Lithiumhydroxid, so löst sich dieser vollständig auf. Nach dem Gefriertrocknen der entstandenen Lösung erhält man ebenfalls einen weißen feinpulvrigen oder nadelförmigen Feststoff (**Abbildung 62**; rechts), bei dem es sich um das Lithiumsalz des Polymers handelt. Der unlösliche extrem hochviskose, bis feste Anteil entspricht demnach der polymeren Säure. Beide Formen des Polymers unterschieden sich neben der Optik und der Haptik auch in der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Während das Salz nur in Wasser gelöst werden kann, ist die Säure zumindest teilweise in THF und DMSO löslich. Ein weiterer Unterschied zeigt sich in den Thermogrammen der Säure und der Base in **Abbildung 63**. Während bei der Säureform der für die undecenoxyhaltigen Polymere typische Schmelzprozess detektiert werden kann, ist für das Salz eine Glasübergangstemperatur erkennbar. Das bedeutet, dass die Kristallisation der Seitenketten von dem Vorhandensein von ionisierten Gruppen beeinflusst wird, was im vorherigen Abschnitt beim Vergleich der carbonat- und sulfonatfunktionalisierten Polymere bereits aufgegriffen wurde.



**Abbildung 63:** Darstellung der Thermogramme des undecenolmodifizierten MEEP-Polymers mit einem Undecenoxyanteil von 65 % (UMEEP 65/35) in Form der Säure (schwarz) und des Salzes (rot). (2.HL; -120 °C – 150 °C;  $\text{N}_2$ ; 20  $\text{Kmin}^{-1}$ ;  $\text{exo}^{\wedge}$ ).

---

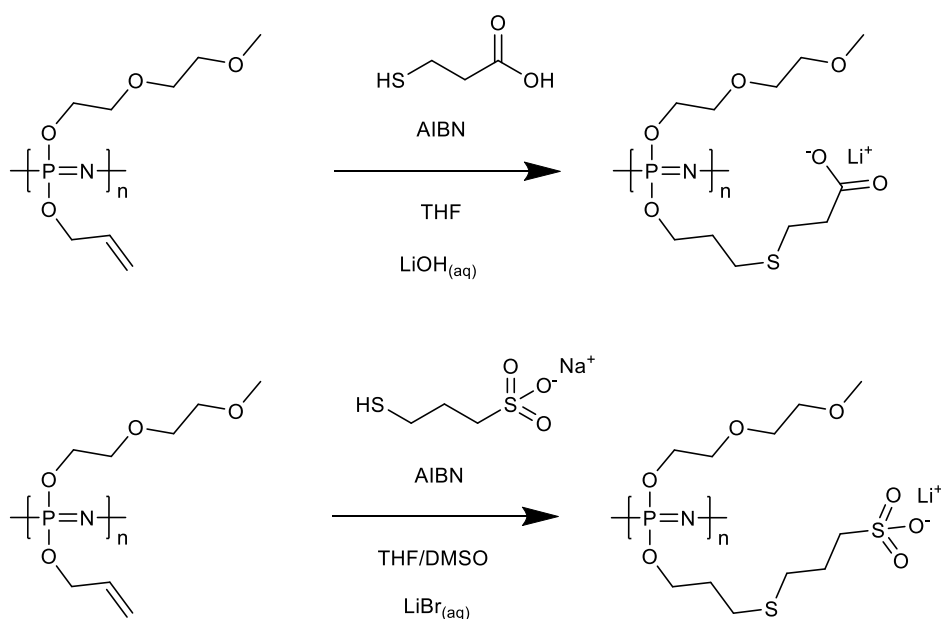
Zusätzlich zu den bisher beschriebenen Funktionalen wurde auch L-Cystein als Thiol in den Thiol-En-Clickreaktionen eingesetzt und hinsichtlich dessen Eignung evaluiert. Die Verwendung von L-Cystein als Funktional bot potentiell die Möglichkeit, Polyampholyte zu generieren. Die Umsetzung wurde hierbei mit dem Polymer mit dem geringsten Anteil an Undecenoxyeinheiten (UMEEP 25/75) durchgeführt. Das Polymer konnte so in einen elastischen Feststoff überführt werden, jedoch gelang es nicht, das Produkt zu lösen, wodurch eine Analyse des Umsatzes nicht möglich war.

Aufgrund der veränderten Haptik und Optik wird angenommen, dass eine Umsetzung des Polymers mit L-Cystein grundsätzlich möglich ist. Das resultierende Polyampholyt kann aufgrund der starken inter- und intramolekularen Wechselwirkungen nicht prozessiert werden und ist damit ungeeignet für den Einsatz in Bauteilen. Es könnte jedoch auf geschützte Aminosäuren zurückgegriffen werden, die dann gezielt so weit entschützt werden könnten, dass eine Prozessierbarkeit möglich wäre.

Insgesamt ist die Umsetzung der undecenoxymodifizierten MEEP-artigen Polyphosphazene zu Polyelektrolyten als erfolgreich einzustufen. Es war möglich, verschiedene Mengen an Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen an die Polymere anzubringen. So konnten Polyelektrolyte mit anionischen Gruppen und hohem Abstand dieser zum *Backbone* des Polymers synthetisiert werden. Die Versuche zur Generierung von Polyampholyten anhand der Thiol-En-Click-Strategie ist vermutlich ebenso möglich, kann jedoch aufgrund der schlechten Löslichkeit des Produkts und der fehlenden Prozessierbarkeit nicht validiert werden.

#### 4.4.3. Polymeranaloge Umsetzung der AMEEP Polymere

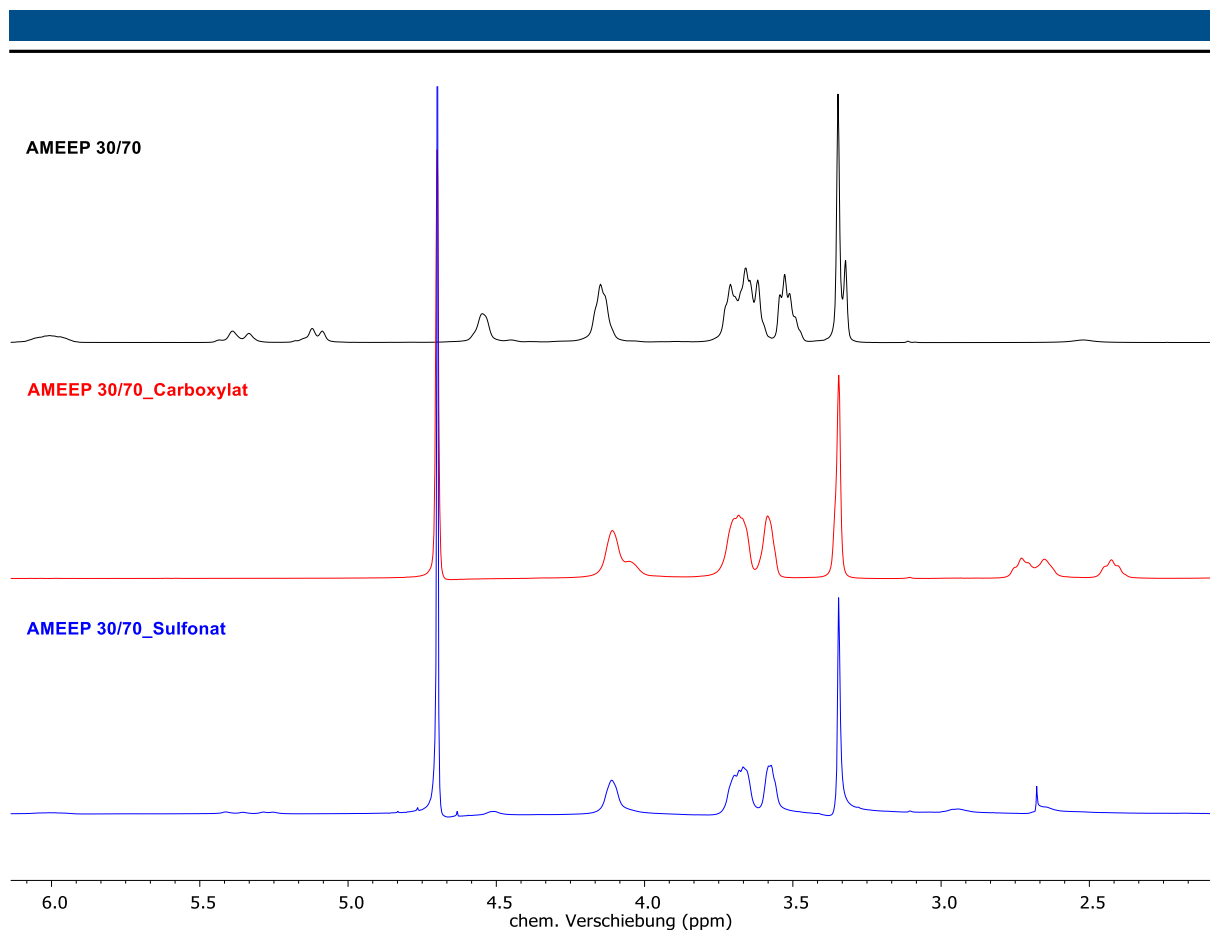
Analog zu den UMEEP Polymeren kann eine Funktionalisierung der allylalkoholmodifizierten Polymere erfolgen. Es werden ebenfalls alle in 4.3.4 beschriebenen Polymere sowohl mit 3-Mercaptopropionsäure, als auch mit Natrium-3-mercaptopropansulfonat umgesetzt. Ziel ist hierbei, den Einfluss des Abstands der ionischen Gruppen vom *Backbone* des Polymers auf die chemischen, thermischen und elektrochemischen Eigenschaften zu analysieren. Das Reaktionsschema für beide Funktionale ist in **Schema 15** dargestellt.



**Schema 15:** Darstellung der Reaktionsschemata für die Funktionalisierung der propenoxymodifizierten MEEP-artigen Polymere AMEEP. Verwendet wird eine radikalische Thiol-Ene-Click Reaktion mit AIBN als Initiator und an das Funktional angepasste Lösungsmittel. Die Aufarbeitung der Reaktion dient gleichzeitig zur Deprotonierung (LiOH) bzw. zum Kationenaustausch am Polymer (LiBr).

Hierzu werden zunächst mit  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie der Umsatz der Thiol-Ene-Click Reaktionen ermittelt und anschließend die Polymere hinsichtlich ihres thermischen Verhaltens in der DSC untersucht.

Es wird dann der Vergleich der Umsätze für die verschiedenen funktionalisierten Polymere mit einem Allylanteil von 30 % dargestellt. In **Abbildung 64** sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Polymere aufgetragen und in **Tabelle 21** die Ergebnisse der Umsatzberechnungen aufgeführt. Die zugehörigen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Produkte können **Abbildung 10.45** und **Abbildung 10.47** aus dem Anhang entnommen werden.

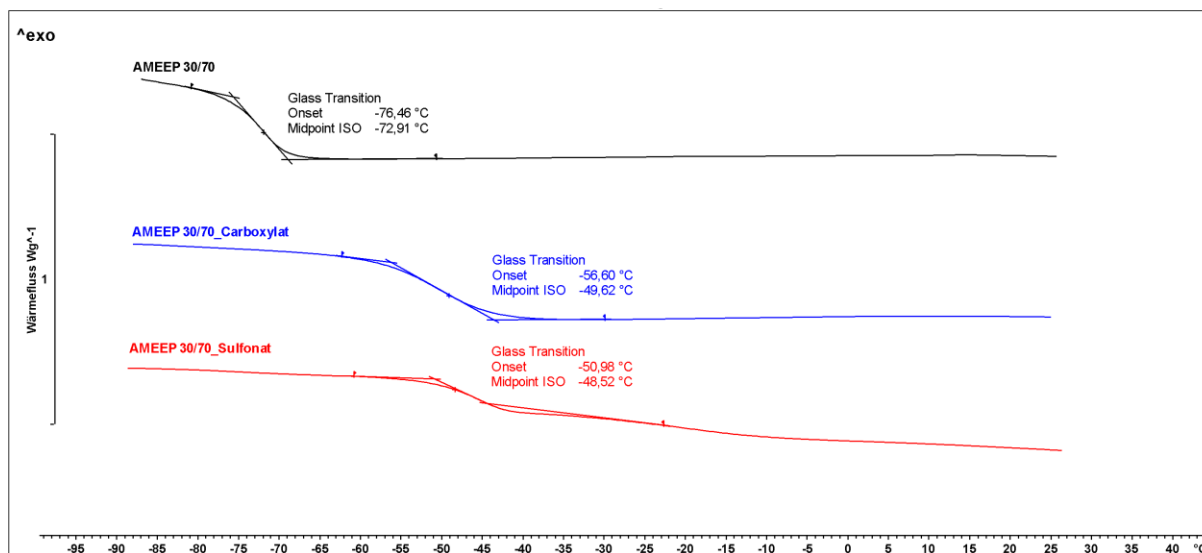


**Abbildung 64:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Grundpolymers mit 33 % Propenoxyeinheiten (schwarz) mit den mittels Thiol-Click-Reaktion zum Carboxylat (rot) und zum Sulfonat (blau) umgesetzten Polymere. Die Zuordnung entspricht der des Grundpolymers aus 4.3.4. Das Spektrum des Grundpolymers wurde in THF, die Spektren der funktionalisierten Polymere in  $\text{D}_2\text{O}$  als Lösungsmittel aufgenommen. Die Signale im Bereich zwischen 2,0 und 2,8 ppm sind den Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des 3-Mercaptopropionsäurerestes (rot) bzw. des Natrium-3-mercaptop-1-propansulfonatrestes (blau) zuzuordnen.

**Tabelle 21:** Darstellung des Umsatzes der Funktionalisierungsreaktionen bezogen auf die Doppelbindungen des AMEEP 30/70, anhand von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Hierzu wurden, ähnlich der Berechnung der absoluten Anteile an Doppelbindungen, das Integral des Peaks des Protons an der Doppelbindung (6,25 – 6,0 ppm) ins Verhältnis zum Integral des Peaks der Protonen der Methoxygruppe (3,45 – 3,38 ppm) gesetzt. Der berechnete Umsatz bezieht sich auf den Anteil der umgesetzten Doppelbindungen des Polymers. Die angegebenen Integrale sind **Abbildung 10.44** und **Abbildung 10.46** aus dem Anhang zu entnehmen.

Funktional	I (3,45-3,38 ppm)	I (6,25-6,0 ppm)	Umsatz	Anteil Funktional
AMEEP 30/70_Carboxylat	3,0	0,02	96 %	32 %
AMEEP 30/70_Sulfonat	3,0	0,05	90 %	30 %

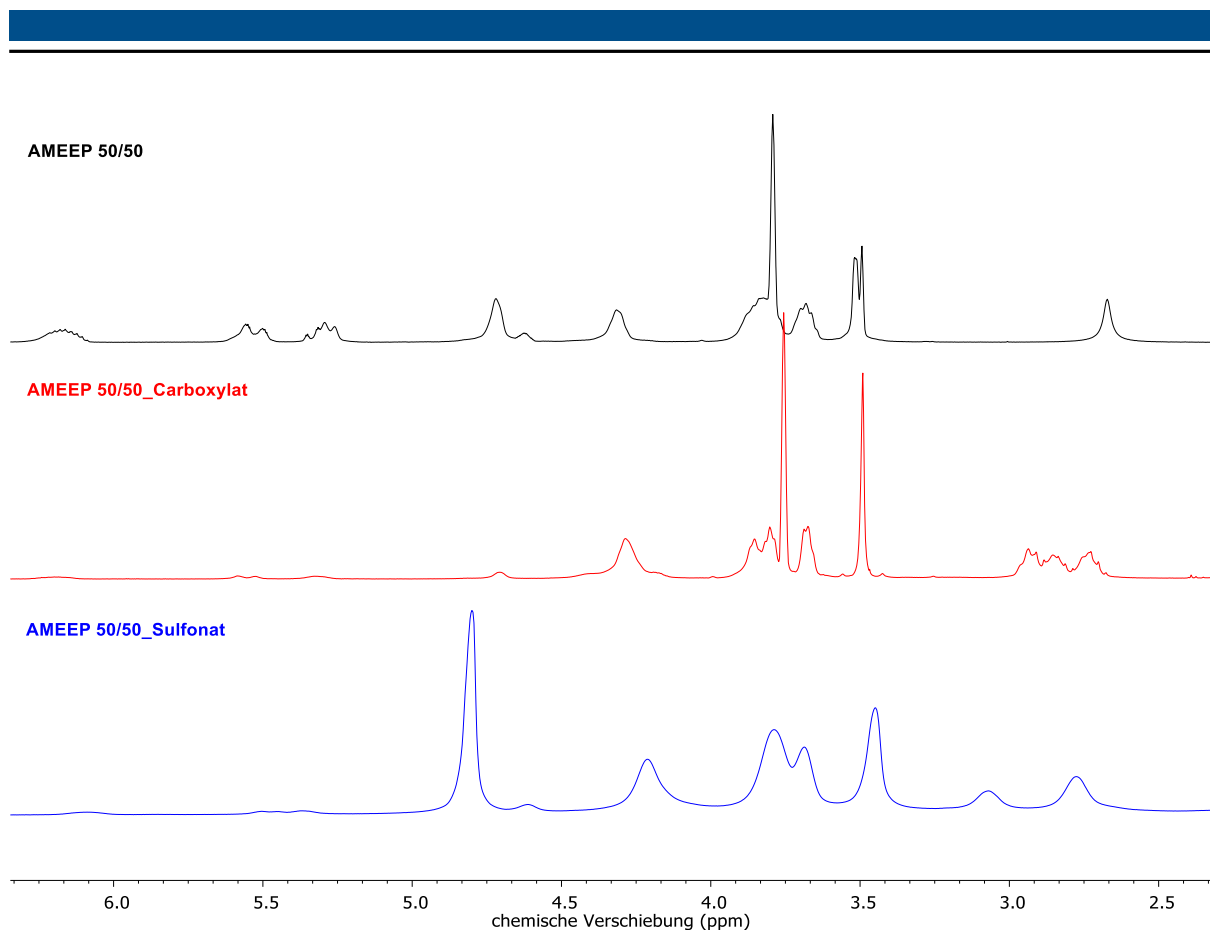
Die weiteren Analysen erfolgen mittels DSC. Die Thermogramme sind in **Abbildung 65** aufgeführt.



**Abbildung 65:** Darstellung der Thermogramme des allylalkoholmodifizierten AMEEP-Polymers mit einem Propenoxyanteil von ca. 30 % (AMEEP 30/70) vor und nach den Umsetzungen mittels Thiol-Ene-Clickreaktion. Aufgetragen sind das Grundpolymer (schwarz), das carboxylat- (rot) und das sulfonatfunktionalisierte (blau) Polymer (2.HL; -120 °C – 150 °C; N<sub>2</sub>; 20 Kmin<sup>-1</sup>; exo<sup>^</sup>).

Im Gegensatz zu den funktionalisierten UMEEP-Polymeren, kann eine ausgeprägte Erhöhung der Glasübergangstemperatur der Polymere mit dem Einführen beider ionischer Gruppen beobachtet werden. Vermutlich sind, durch den geringeren Abstand zur Kette, die Säuregruppen in der Lage, mit den Ladungen am *Backbone* zu interagieren, ungeachtet der Lewis-Basizität der Gruppen. Die stärkere Versteifung des Polymers durch die ionischen Gruppen, im Vergleich zu den UMEEP-Polymeren, äußert sich auch in einer Veränderung der Haptik der Polymere. Dies ist vor allem bei den mit den Carbonsäuren modifizierten AMEEP-Polymeren deutlich erkennbar. Diese sind spröder als die mit Sulfonsäuren modifizierten Polymere oder die UMEEP\_Carboxylat Polymere. Der Unterschied in der Haptik zwischen carboxy- und sulfoxymodifizierten Polymeren ist bei den Polymeren mit Undecenoxyeinheiten makroskopisch nicht zu beobachten. Bei geringerem Abstand der Säuregruppe vom Polymerrückgrat führt die stärkere Delokalisation der Sulfonsäuregruppe, im Vergleich zur Carbonsäuregruppe, zu geringeren Wechselwirkungen mit den Phosphoratomen im *Backbone*. Bei den undecenoxymodifizierten Polymeren dagegen war der Abstand der ionischen Gruppen von den Phosphoratomen zu groß, als dass eine intramolekulare Wechselwirkung erheblichen Einfluss auf die Flexibilität der Kette nehmen könnte.

Analog des AMEEP 30/70 werden ebenfalls die Polymere mit 50 % und 80 % Propenoxyeinheiten funktionalisiert, analysiert und charakterisiert. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren für das AMEEP 50/50 sind in **Abbildung 66** und die Ergebnisse der Umsatzberechnungen in **Tabelle 22** dargestellt. Die zugehörigen <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Produkte sind in **Abbildung 10.49** und **Abbildung 10.51** sind im Anhang aufgeführt.



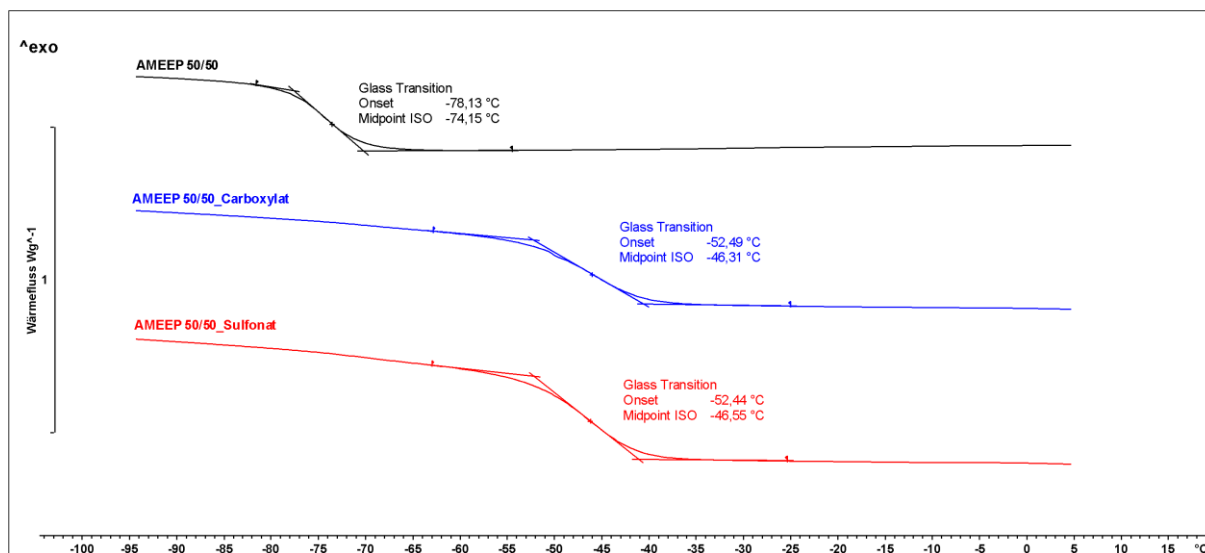
**Abbildung 66:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Grundpolymers mit 52 % Propenoxyeinheiten (schwarz) mit den mittels Thiol-Click-Reaktion zum Carboxylat (rot) und zum Sulfonat (blau) umgesetzten Polymere. Die Zuordnung entspricht der des Grundpolymers aus 4.3.4. Das Spektrum des Grundpolymers wurde in THF, die Spektren der funktionalisierten Polymere in  $\text{D}_2\text{O}$  als Lösungsmittel aufgenommen. Die Signale im Bereich zwischen 2,0 und 2,8 ppm sind den Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des 3-Mercaptopropionsäurerestes (rot) bzw. des Natrium-3-mercaptop-1-propansulfonatrestes (blau) zuzuordnen.

**Tabelle 22:** Umsatz der Funktionalisierungsreaktionen bezogen auf die Doppelbindungen des AMEEP 50/50, anhand von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Hierzu wurden, ähnlich der Berechnung der absoluten Anteile an Doppelbindungen, das Integral des Peaks des Protons an der Doppelbindung (6,25 – 6,0 ppm) ins Verhältnis zum Integral des Peaks der Protonen der Methoxygruppe (3,45 - 3,38 ppm) gesetzt. Der berechnete Umsatz, bezieht sich auf den Anteil der umgesetzten Doppelbindungen des Polymers. Die angegebenen Integrale sind **Abbildung 10.48** und **Abbildung 10.50** aus dem Anhang zu entnehmen.

Funktional	I (3,45-3,38 ppm)	I (6,25-6,0 ppm)	Umsatz	Anteil Funktional
AMEEP 50/50_Carboxylat	3,0	0,26	77 %	40 %
AMEEP 50/50_Sulfonat	3,0	0,24	78 %	41 %

Auch hier kann ein hoher Umsatz der Doppelbindungen erreicht werden, jedoch fällt dieser geringer aus als für die AMEEP 30/70 Polymere. Die Begründung hierfür liegt vermutlich in der schlechteren Löslichkeit des Produkts der Funktionalisierungsreaktionen. Es zu beobachten, dass das Polymer während der Reaktion aus der Reaktionsmischung ausfällt und damit die Reaktion frühzeitig zum Erliegen kommt. Die weitere Analyse der Polymere erfolgt mittels DSC. Die Thermogramme der Messung des Grundpolymers sowie der beiden funktionalisierten Polymere wird in **Abbildung 67** aufgeführt.



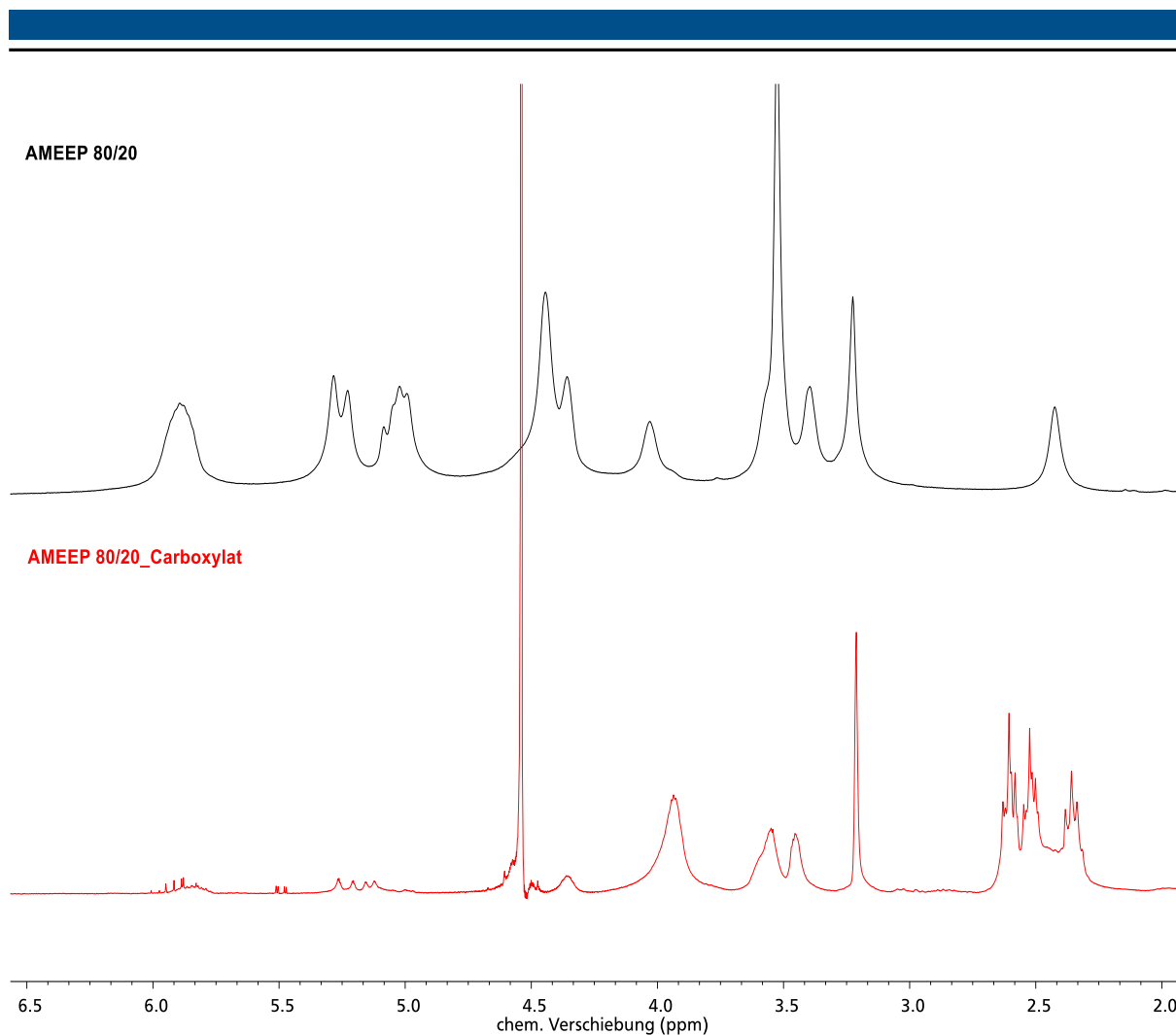


**Abbildung 67:** Darstellung der Thermogramme des allylalkoholmodifizierten AMEEP-Polymers mit einem Propenoxyanteil von 52 % (AMEEP 50/50) vor und nach den Umsetzungen mittels Thiol-Ene-Clickreaktion. Aufgetragen sind das Grundpolymer (schwarz), das carboxylat- (rot) und das sulfonatfunktionalisierte (blau) Polymer (2.HL; -120 °C – 150 °C; N<sub>2</sub>; 20 Kmin<sup>-1</sup>; exo<sup>^</sup>).

Es ist eine Zunahme der Glasübergangstemperatur des Polymers mit Einbringen der funktionellen Gruppen zu beobachten. Dies ist analog der zuvor für die AMEEP 30/70 Polymere getroffenen Annahme zu interpretieren.

Zuletzt wird auch eine Funktionalisierung des Polymers mit 80 % Propenoxyeinheiten angestrebt. Hierbei zeigt sich, dass bei der Umsetzung des Polymers mit Natrium-3-mercapto-1-propansulfonat oder dessen Aufreinigung eine Zersetzung des Polymers auftritt. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren für Grundpolymer und Carboxylat sind in **Abbildung 68** dargestellt und die Ergebnisse der Umsatzberechnung in **Tabelle 23** zusammengefasst. Das zugehörige <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum kann **Abbildung 10.53** entnommen werden.

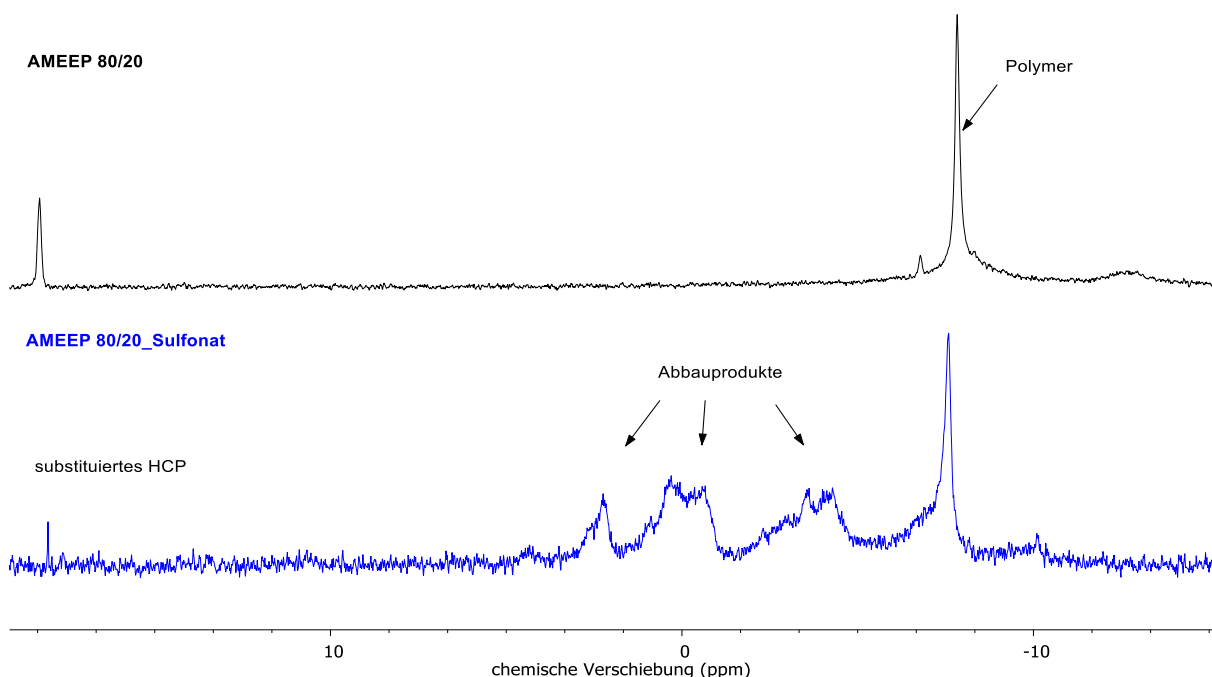
Die Zersetzung des Polymers bei der Umsetzung zum Sulfonat wird anhand der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren nachgewiesen, die in **Abbildung 69** dargestellt sind.



**Abbildung 68:** Vergleich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Grundpolymers mit 82 % Propenoxyeinheiten (schwarz) mit dem mittels Thiol-Click-Reaktion zum Carboxylat (rot) umgesetzten Polymers. Die Zuordnung entspricht der des Grundpolymers aus 4.3.4. Das Spektrum des Grundpolymers wurde in THF, die Spektren des funktionalisierten Polymers in  $\text{D}_2\text{O}$  als Lösungsmittel aufgenommen. Die Signale im Bereich zwischen 2,0 und 2,8 ppm sind den Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des 3-Mercaptopropionsäurerestes (rot) zuzuordnen.

**Tabelle 23:** Umsatz der Funktionalisierungsreaktionen bezogen auf die Doppelbindungen des AMEEP 80/20, anhand von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Hierzu wurden, ähnlich der Berechnung der absoluten Anteile an Doppelbindungen, das Integral des Peaks des Protons an der Doppelbindung (6,25 – 6,0 ppm) ins Verhältnis zum Integral des Peaks der Protonen der Methoxygruppe (3,45 – 3,38 ppm) gesetzt. Der berechnete Umsatz, bezieht sich auf den Anteil der umgesetzten Doppelbindungen des Polymers.

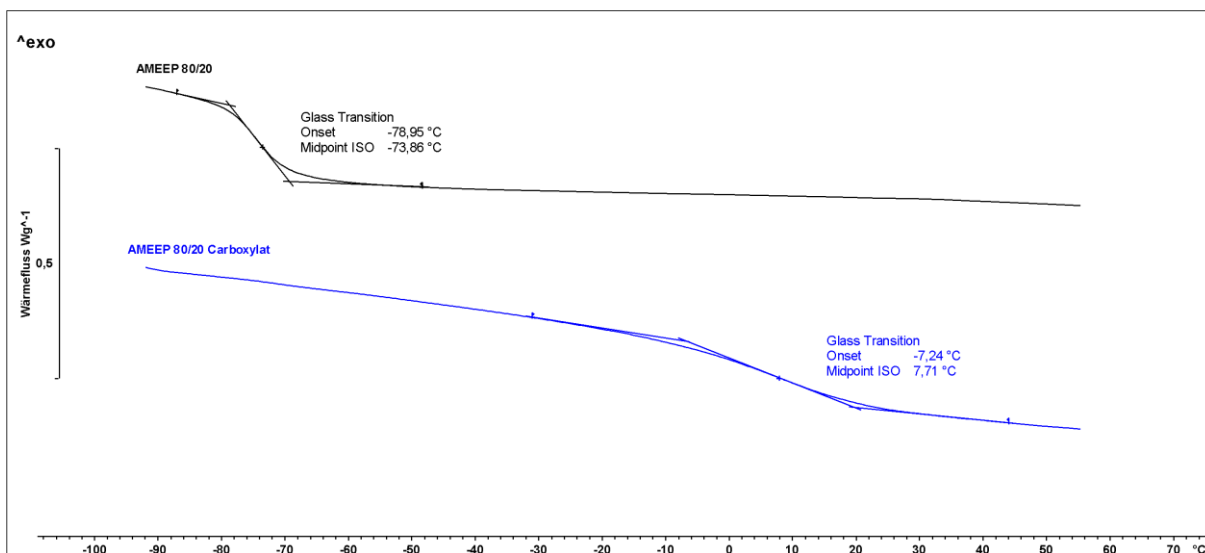
Funktional	I (3,45-3,38 ppm)	I (6,25-6,0 ppm)	Umsatz	Anteil Funktional
AMEEP 80/20 Carboxylat	3,0	1,17	74 %	61 %



**Abbildung 69:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des AMEEP 80/20 nach der versuchten Umsetzung zum Sulfonat im Vergleich zum Ausgangspolymer. Zu beobachten ist das Auftreten mehrerer Peaks um 0 ppm chemische Verschiebung, das auf den Abbau des Polymers während der Umsetzung hindeutet.

Es zeigte sich eine Anhäufung von Signalen im Bereich der chemischen Verschiebungen zwischen -5 und +5 ppm. Dies entsprach einem Abbau des *Backbones* (vgl. 4.4.1). Da die Abbauprodukte nicht durch die Aufreinigungsschritte aus dem Polymer entfernt werden konnten, ist eine Auswertung des Umsatzes nicht möglich. Auch nach mehrmaligem Wiederholen der Reaktion konnten keine Reaktionsparameter ermittelt werden, die ein ausreichend reines Polymer lieferten. Diese Funktionalisierung wurde als nicht erfolgreich eingestuft und auf die Weiterverarbeitung des Produktes verzichtet. Die Betrachtung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der übrigen sulfonatfunktionalisierten Polymere (siehe Anhang) zeigte, dass für alle sulfonatfunktionalisierten Polymere eine Veränderung des Signals, das dem Phosphoratom des *backbones* zugeordnet wurde, zu erkennen war. Anscheinend schädigten die Reaktionsbedingungen der Sulfonierung alle untersuchten Polyphosphazene, wenn auch in weitaus geringerem Maß als das AMEEP 80/20-Polymer das vollkommen zersetzt wurde.

Die Analyse des Carboxylats erfolgt mittels DSC, die so ermittelten Thermogramme sind in **Abbildung 70** aufgetragen. Die Auswertung dieser Thermogramme zeigt, im Vergleich zu den übrigen charakterisierten Polymeren, eine stärker ausgeprägte Erhöhung der Glasübergangstemperatur um ca. 80 °C. Der wesentlich größere Anstieg der Glasübergangstemperatur für das Polymer mit dem höchsten Anteil an anionischen Gruppen ist auf deren Interaktion mit dem Rückgrat des Polymers zurückzuführen. Es erfolgt eine ausgeprägte Einschränkung der Beweglichkeit der Kettenmoleküle durch die elektrostatischen Wechselwirkungen. Auch behindern die sterisch anspruchsvollen Gruppen die Rotation der Hauptkette. Daraus resultiert ein stärkerer Einfluss auf die Glasübergangstemperatur des Polymers.



**Abbildung 70:** Darstellung der Thermogramme des allylalkoholmodifizierten AMEEP-Polymers mit einem Propenoxyanteil von 82 % (AMEEP 80/20) vor und nach den Umsetzungen mittels Thiol-Ene-Clickreaktion. Aufgetragen sind das Grundpolymer (schwarz) und das carboxylatfunktionalisierte Polymer (blau) (2.HL;  $-120^{\circ}\text{C} - 150^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{N}_2$ ;  $20 \text{ Kmin}^{-1}$ ;  $\Delta_{\text{exo}}$ ).

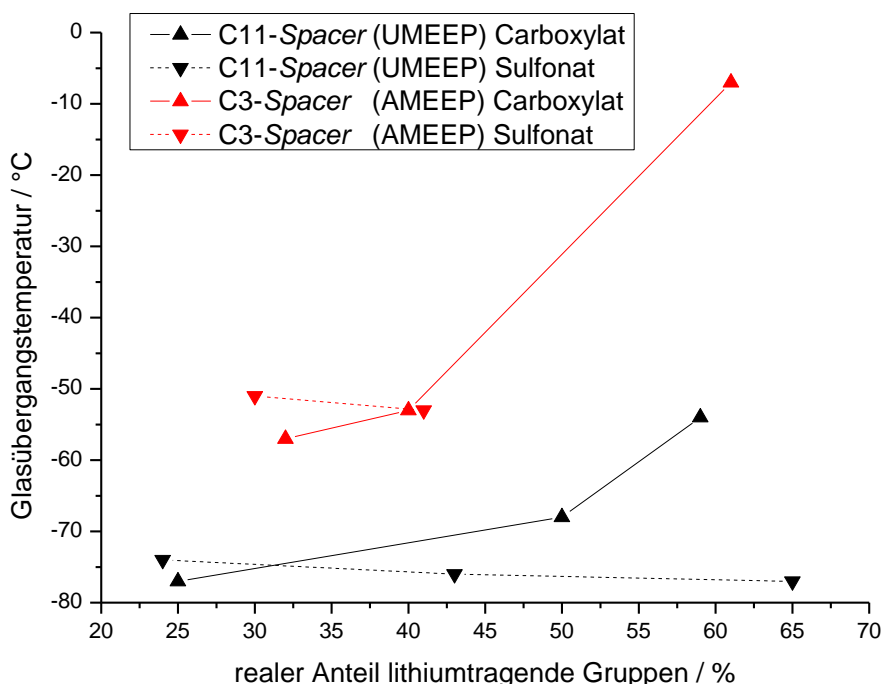
Es konnte gezeigt werden, dass die Strategie der polymeranalogen Umsetzung mittels Thiol-Ene-Clickreaktion sowohl für Doppelbindungen in der Nähe des *Backbones* (AMEEP-Polymere), als auch für Doppelbindungen mit größerem Abstand zum *Backbone* (UMEEP-Polymere) geeignet ist. Beide Polymertypen ließen sich auch in verschiedenen Zusammensetzungen durch eine radikalinduzierte Clickreaktion modifizieren. Für die Sulfonatfunktionalisierungen konnten jedoch konstant geringere Umsätze als für die Carboxylatfunktionalisierungen beobachtet werden. Dies wird auf ein Ausfallen der Polymere beim Fortschreiten der Reaktion zurückgeführt. Für das propenoxyfunktionalisierte Polymer mit einem Anteil von ca. 80 % Propenoxyeinheiten konnte zusätzlich ein Abbau des Polymers während der Umsetzung zum Sulfonat oder der darauffolgenden Aufreinigung nachgewiesen werden.

#### 4.4.4. Zusammenfassung zu den polymeranalogen Umsetzungen

Beim Vergleich der Strategien zur polymeranalogen Umsetzung der verschiedenen Polymere zu Polyelektrolyten wurde deutlich, dass die Reaktionen am Aromaten (Sulfonierung mit Schwefelsäure) aufgrund der harschen Reaktionsbedingungen immer mit einem Abbau des Polymers einherging. Da nicht gewährleistet werden konnte, dass die Abbauprodukte aus den Polymeren entfernt werden können, wurde auf eine EI-spektroskopische Untersuchung der Polymere verzichtet. Es wurde daher eine schonende Methode zur Einbringung von ionischen Gruppen ins Polymer entwickelt.

Die schonende Strategie zur Synthese von Polyelektrolyten auf Polyphosphazenenbasis mittels Thiol-Ene-Click eignete sich hervorragend, um Polymere mit Sulfon- und Carbonsäurefunktionalitäten auszustatten. Sie stellte eine einfache und effektive Methode dar, Polymere mit unterschiedlichen Anteilen an ionisierbaren Gruppen und mit verschiedenen Abständen der ionischen Gruppen vom *Backbone* zu synthetisieren. Weiterhin war es möglich, gut vergleichbare Polymere zu generieren, deren einziger Unterschied entweder nur in der Länge des *Spacers* zwischen *Backbone* und Ion oder nur in der Anzahl der ionischen Gruppen im Polymer lag. Beides waren Faktoren, die laut der theoretischen Betrachtungen zur Ionenleitung in Polymeren Einfluss auf die Ionenleitung des Systems nehmen sollten. Das entwickelte Verfahren ermöglichte so, den Einfluss dieser Effekte getrennt voneinander untersuchen zu können.

In **Abbildung 71** ist der reelle Anteil an ionischen Einheiten gegen die Glasübergangstemperatur der Polymere nach der Umsetzung zum Carboxylat und Sulfonat aufgetragen.



**Abbildung 71:** Darstellung des Einflusses der Art der ionischen Gruppe und der Länge des *Spacers* auf die Glasübergangstemperatur der Polymere. In schwarz sind die Polymere mit 11 Kohlenstoffatome langem *Spacer*, in Rot die Polymere mit 3 Kohlenstoffatome langem *Spacer* aufgetragen.

---

Der Vergleich der Glasübergangstemperaturen zeigt, dass der Einfluss der eingebrachten lithiumtragenden Gruppen auf die Glasübergangstemperatur abhängig von der Länge des *Spacers* zwischen Polymerrückgrat und ionischer Gruppe und der Art der ionischen Gruppe ist.

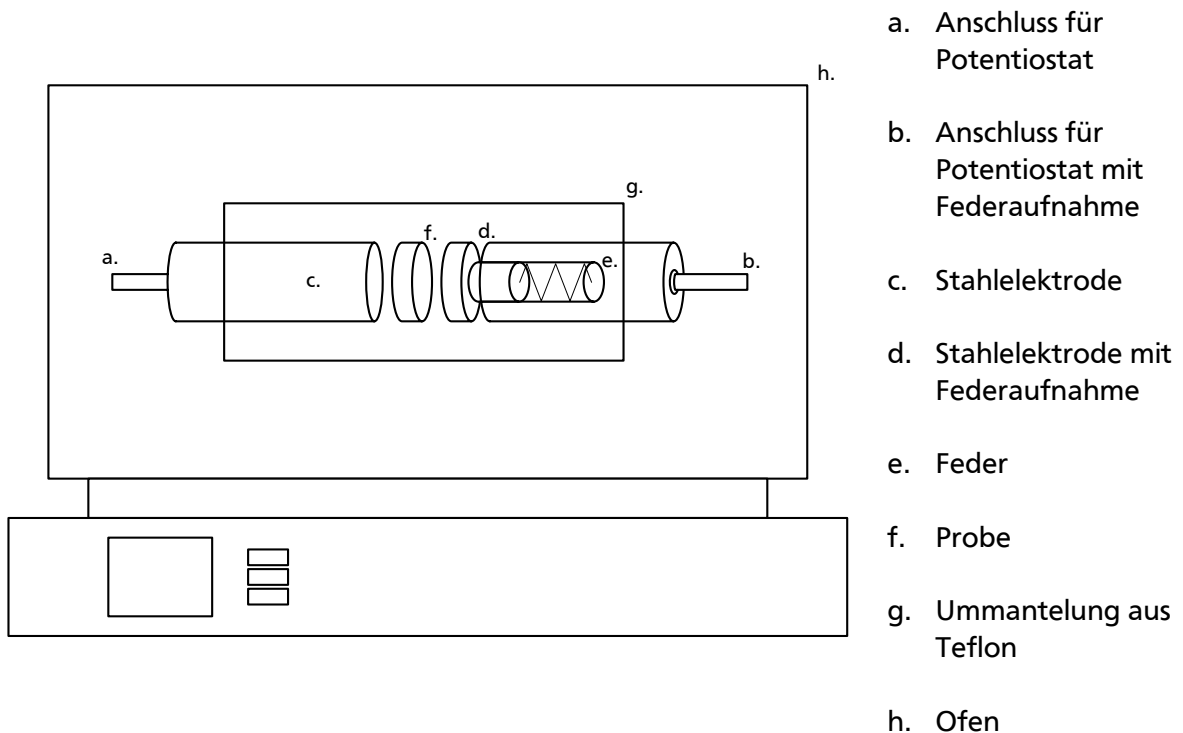
Für die carboxylatfunktionalisierten Polymere konnte ein signifikanter Einfluss der Anzahl an lithiumtragenden Gruppen auf die Glasübergangstemperatur beobachtet werden. Die Glasübergangstemperatur der so modifizierten Polymere stieg mit der Anzahl an lithiumtragenden Gruppen erheblich an. Es erfolgte eine Versteifung der Hauptkette des Polymers durch die ionischen Gruppen. Die Einschränkung der Kettenflexibilität ist insgesamt für die Polymere mit kurzem *Spacer* stärker ausgeprägt. Die Nähe der ionischen Gruppen zum Rückgrat nahm erheblichen Einfluss auf die thermischen Eigenschaften des Polymers. Auffallend war weiterhin, dass die Glasübergangstemperatur der sulfonatfunktionalisierten Polymere sowohl für die UMEEP als auch für die AMEEP-Polymere zunächst oberhalb der korrespondierenden carboxylatfunktionalisierten Polymere lag und tendenziell mit zunehmender Anzahl an ionischen Gruppen abnahm.

Im nächsten Schritt sollte nun überprüft werden, ob die beobachteten Effekte einen Einfluss auf die Ionenleitfähigkeit der Polymere nehmen. Hierzu wurden Polymerelektrolytmembranen aus den synthetisierten Polymeren geformt und diese anhand von EI-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen analysiert.

## 4.5. Elektrochemische Impedanzspektroskopie der synthetisierten Polymere

### 4.5.1. Interpretation des verwendeten Ersatzschaltbildes

Mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) soll der Elektrolytwiderstand und die Aktivierungsenergie des Transportprozesses der Lithiumionen in der Polymermembran bestimmt werden. Hierzu werden Membranen der Polymerelektrolytsysteme mittels *solvent-casting* generiert und diese in Teflonmesszellen mit Elektroden aus Edelstahl (SwageLok®-Zellen) impedanzspektroskopisch untersucht. In **Abbildung 72** ist eine schematische Darstellung des verwendeten Messaufbaus abgebildet.



**Abbildung 72:** Schematische Darstellung des für die Aufnahme der EI-Spektren verwendeten Messaufbaus, bestehend aus einer SwageLok®-Messzelle aus Teflon (a. – e.), der Polymerelektrolytmembran (f.), einem Ofen (g.) und einem Potentiostaten (nicht abgebildet).

Die Membranen werden vor den Messungen in den Zellen vorbereitet, hierzu wird die Hälfte der Zelle mit der durchgängigen Stahlelektrode (c.) vormontiert und mit der zuvor hergestellten Polymerlösung befüllt. Nachdem das Lösungsmittel nahezu vollständig verdampft ist, wird die Elektrode mit Federaufnahme (d.) aufgesetzt und die Zelle in den Vakuumtrockenschrank überführt. Nach Entfernung des restlichen Lösungsmittels, werden Feder (e.) und Anschluss für den Potentiostaten (a.) aufgesetzt und die Zelle fest verschlossen. Anschließend wird die Messzelle zur Temperierung in einen Rohrofen (g.) gegeben.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie und zur Evaluierung der Elektrolyte bei verschiedenen Temperaturen, werden soweit möglich für jede Probe EI-Spektren bei Raumtemperatur, 50 °C, 60 °C und 70 °C aufgenommen.

---

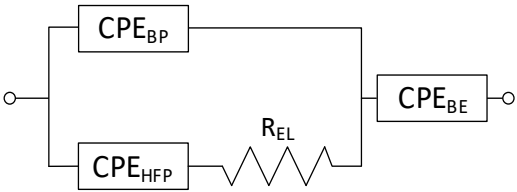
Die Auswertung der Messungen erfolgt mit Hilfe des in **Tabelle 24** dargestellten Ersatzschaltbildes und liefert die aufgeführten Parameter für die einzelnen elektrischen Bauteile. Die Zuordnung der verwendeten Bauelemente zu physikalischen Phänomenen erfolgt anhand der Theorien zur Beschreibung von Transportprozessen in Festkörpern und Polymeren. Die grundlegende Form des Ersatzschaltbildes entspricht dabei der Interpretation nach DEBYE<sup>[162]</sup> zur Beschreibung von Ionentransportprozessen in Festkörpern. Die idealen Kondensatoren werden auf Basis der Konzepte zur Beschreibung von Relaxationsprozessen in Gläsern und aufgrund der Tatsache, dass in Polymeren verschiedene Relaxations- und Leitungsphänomene zur Gesamtleitung beitragen, (siehe 2.2.5), durch *constant phase elements* ( $CPE_{BP}$  und  $CPE_{HFP}$ ) ersetzt.<sup>[162]</sup> Diese Überlegungen führen zu den folgende grundlegenden Interpretationen der Spektren.

Die beiden verwendeten CPE dienen der Beschreibung der Materialantwort bei hohen und bei niedrigen Frequenzen. Zur Interpretation des Verhaltens bei niedrigen Frequenzen des angelegten Wechselstroms muss, analog dem Bild nach DEBYE, ein Ohm'scher Widerstand ( $R_{el}$ ) hinzugezogen werden, der den Widerstand der Ionenbewegung im Material darstellt. Bei hohen Frequenzen wird dagegen die Stromantwort von Relaxationsprozessen des Polymers und dem Widerstand, den die Ionen bei der Bewegung entlang des elektrischen Feldes erfahren, dominiert. Die Relaxationsprozesse im Polymer sind allgemein zu langsam, um auf der Zeitskala einer Messung die Vakanzen, die durch Ionenhopping entstehen, auszugleichen. Das Material wird dadurch in sich und an den Grenzflächen zwischen Elektroden und Membran polarisiert. Es bilden sich elektrochemische Doppelschichten aus. Da die Einheitlichkeit der Probe diese Prozesse beeinflusst, werden für den Exponenten des CPE ( $n_{HFP}$ ) Werte kleiner eins erwartet. Diese Abweichung vom idealen Kondensatorverhalten kann mit der Uneinheitlichkeit der Polymerkettenlänge begründet werden. Bei niedrigen Frequenzen dagegen ist die Bewegung der Polymerketten schnell genug, um durch deren Relaxation Potentialdifferenzen zwischen den Vakanzen innerhalb der Zeitskala eines Messereignisses auszugleichen und so der Polarisation entgegen zu wirken. Die Stromantwort wird allein durch den Widerstand der Ionen und die unvermeidbare Polarisation durch ionische Vibrationen beeinflusst. Da dieser Effekt allein auf die Polarisation der Ionen im Bulk zurückgeführt wird, kann für das hier verwendete  $CPE_{BP}$  ein Verhalten nahe dem eines idealen Kondensators ( $n_{BP} \sim 1$ ) erwartet werden. Die Kombination dieser Prozesse äußern sich im NYQUIST-Plot als gestauchter oder deformierter Halbkreis.

Abschließend wurde das Ersatzschaltbild um ein weiteres CPE erweitert, das zur Beschreibung des *blocking-electrodes-effect* ( $CPE_{BE}$ ) herangezogen wird. Dieses dient zur Beschreibung der Polarisation an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt an der eine Akkumulation der Ionen dann stattfindet, sobald alle Ionen innerhalb der Zeitskala einer Messung in der Lage sind, zur Elektrode zu diffundieren. Dieser Effekt tritt bei sehr niedrigen Frequenzen auf und äußert sich im NYQUIST-Plot als Diagonale im Anschluss an den für die Leitungsprozesse typischen Halbkreis. Da hier keine Interpretation im Kontext der Ionenbeweglichkeit stattfindet, wird auf eine Berechnung der realen Kapazität verzichtet.



**Tabelle 24:** Darstellung und Interpretation des für die Auswertung der EIS-Messungen verwendeten Ersatzschaltbildes. Das Ersatzschaltbild ist angelehnt an die Beschreibung von Ionentransportprozessen nach Debye. Die idealen Kondensatoren werden durch *constant phase elements* (CPE) ersetzt, um die realen Prozesse besser abbilden zu können. Diese Substitution wird auf Basis des Konzepts der *distribution of relaxation times* (DRT) durchgeführt. Zur Beschreibung des *blocking electrodes effect* wird ebenfalls ein CPE verwendet.

Ersatzschaltbild	Bauelement	Interpretation
	$R_{El}$	Elektrolytwiderstand
	$CPE_{HFP}$	Hochfrequenzpolarisierung:  Polarisation des Materials bei hohen Frequenzen durch zeitabhängige (langsame) Relaxationsprozesse und dem Aufbau einer elektrochemischen Doppelschicht zwischen Elektroden und Membran (Kettenbewegung, Ausgleich von Vakanzen etc. (siehe 2.2.5))
	$CPE_{BP}$	Bulkpolarisierung:  Instantane (schnelle) Anregung von Ionenschwingungen durch Anlegen des elektrischen Feldes
	$CPE_{BE}$	Blockierende Elektroden:  Polarisation der Grenzflächen zwischen Elektrolyt und Elektroden bei niedrigen Frequenzen durch Adsorption der Ionen an der Elektrodenoberfläche

Die Berechnung der Lithiumionenleitfähigkeit ( $\sigma_{Li^+}$ ) erfolgte, ausgehend davon, dass nur Lithiumionen zum Ladungstransport beitragen, anhand des Elektrolytwiderstands  $R_{El}$  nach Gleichung (4.2)

$$\sigma_{Li^+} = \frac{1}{R_{El}} \cdot \frac{d}{A_{El}} \quad (4.2)$$

Wobei  $d$  der Dicke der Probe und  $A$  der Fläche der Probe entsprach. Da alle Messungen in SwageLok®-Zellen mit einem Durchmesser von 1 cm vermessen wurden, ergab sich  $A_{El} = 0,7854 \text{ cm}^2$  für alle durchgeführten Messungen.

Weiterhin wurde darauf geachtet, dass die Dicke der Probe 3 mm nicht überstieg und lag üblicherweise bei 1 mm. Somit wurden alle folgenden Messungen bei möglichst identischen Bedingungen durchgeführt, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

---

Die Aktivierungsenergien wurden durch Linearisierung der ARRHENIUS-Gleichung (4.3) ermittelt. Die zugrundeliegende Form der ARRHENIUS-Gleichung kann 2.5.1 entnommen werden.

$$\ln \sigma_{Li^+} = -\frac{E_A}{k_B} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.3)$$

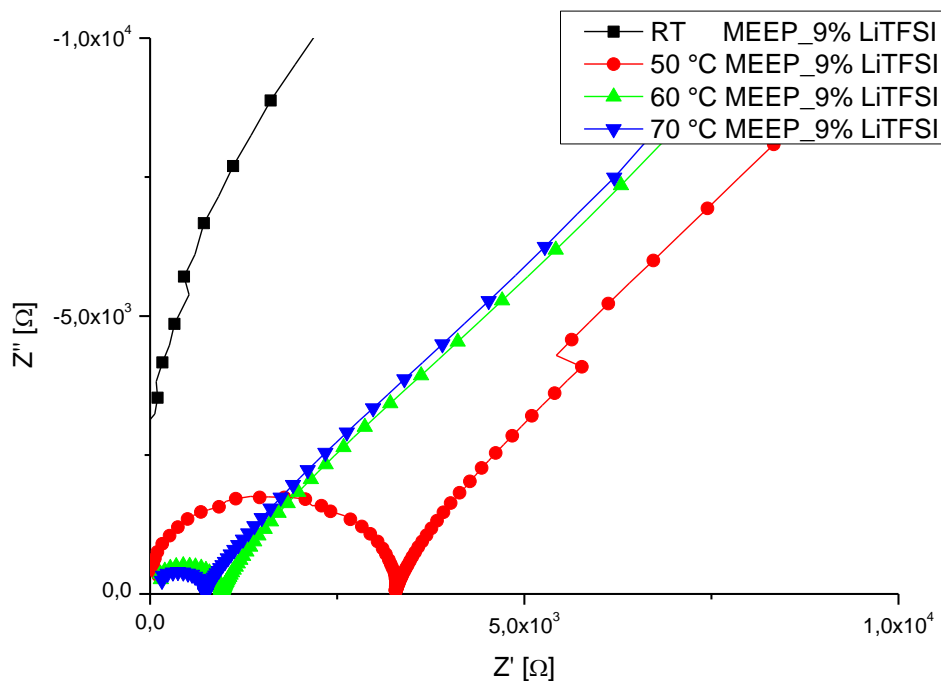
Alle vermessenen Systeme, außer dem LiTFSI-MEEP-System, befanden sich während der Messung oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur. Es wurde davon ausgegangen, dass eine Approximation der Aktivierungsenergie anhand des ARRHENIUS-Ansatzes möglich ist.

Die Aktivierungsenergie selbst konnte, unter der Voraussetzung, dass die gemessenen Impedanzen allein der Diffusion der Ionen im Polymer entstammen, als Maß für die Reversibilität des Ionenleitungsprozesses verstanden werden. Bei geringen Aktivierungsenergien, konnte davon ausgegangen werden, dass nur ein geringer Energieverlust aus der Anregung der Ionenbewegung resultierte. Dies bedeutete, dass, zum Beispiel beim Laden der Batterie, der Großteil der elektrischen Energie direkt in die Energiespeicherung fließen konnte.

Typische Größenordnungen der Aktivierungsenergien der Lithiumionenleitung für lithiumionenleitende Materialien konnten der Literatur entnommen werden. Zum Beispiel wurden für LiCoNiMn-Kathodenmaterialien ( $E_A(\text{Li}_{1,2}\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{O}_2) = 0,53 \text{ eV}$ )<sup>[174]</sup>, Lithiumleitende Granattyp Oxide ( $E_A(\text{LLZO}) = 0,31 \text{ eV}$ )<sup>[175]</sup> oder lithiumleitende Phosphatgläser ( $E_A(\text{LiTi}_2\text{PO}_4) = 0,30 \text{ eV}$ )<sup>[176]</sup> angegeben.

#### 4.5.2. EIS von MEEP

Zur Einordnung der synthetisierten Polymere werden zunächst Messungen mit synthetisiertem Poly-[Bis(2-(2-Methoxyethoxy)-ethoxy)phosphazen] (MEEP) mit LiTFSI als Lithiumleitsalz durchgeführt. Dieses System wird als Referenz ausgewählt, da das MEEP/Leitsalz System bereits in der Literatur beschrieben ist.<sup>[177]</sup> LiTFSI wird, aufgrund der hohen chemischen Stabilität und hohen erreichbaren Lithiumionenleitfähigkeiten in PEO-Systemen als Leitsalz ausgewählt. Zur Probenpräparation werden 150 mg des in 4.1.4 und 4.2.1 beschriebenen Polymers in 2 mL THF aufgenommen, mit 9 wt-% LiTFSI versetzt und in die SwageLok®-Zelle überführt. Nach Trocknen der Probe, zunächst über Nacht im Abzug und anschließend für mindestens 30 Minuten im Vakuumtrockenschrank, wird die Zelle verschlossen und mittels EIS untersucht. Hierzu werden Messungen bei Raumtemperatur sowie bei 50 °C, 60 °C und 70 °C durchgeführt.



**Abbildung 73:** Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran bestehend aus MEEP und 9 wt-% LiTFSI-Leitsalz. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei RT (schwarz), 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70 °C (blau). Die Messung bei Raumtemperatur (schwarz) ist aufgrund der Größe des Halbkreises nur angedeutet aufgeführt.

Die Messergebnisse sind in NYQUIST-Darstellung in **Abbildung 73** aufgetragen. In **Tabelle 25** sind die Ergebnisse der Fits anhand des Ersatzschaltbildes und die daraus resultierenden Lithiumionenleitfähigkeiten sowie die reelle Kapazität C der CPE aufgeführt. Für die Auswertung wird das in **Tabelle 24** beschriebene Ersatzschaltbild verwendet. Die Berechnung der reellen Kapazitäten C anhand der Pseudokapazitäten Y und der Faktoren n erfolgt wie in 2.2.5 beschrieben anhand von Gleichung 1.9.

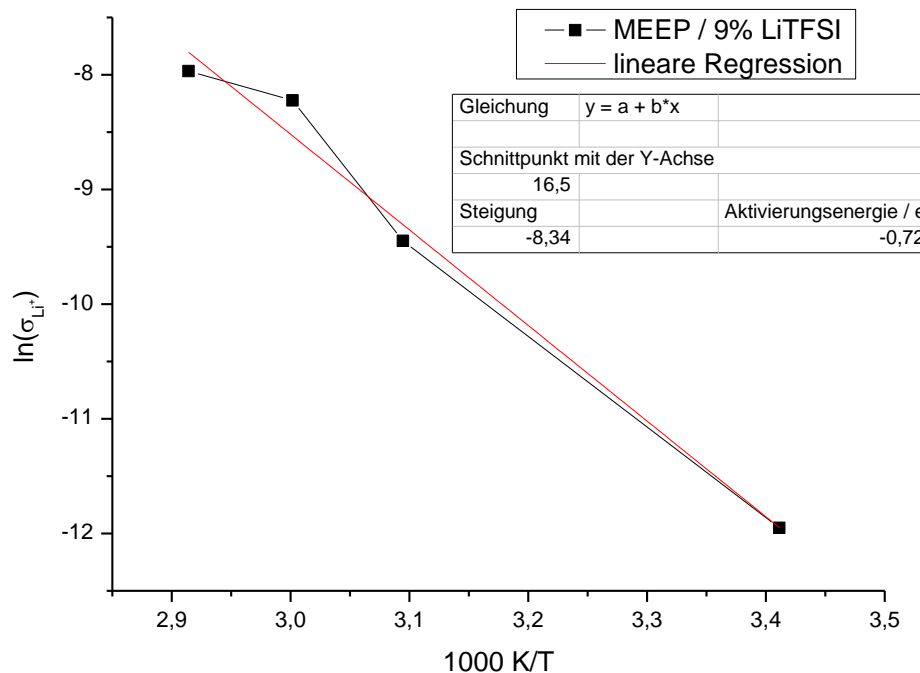
**Tabelle 25:** Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand  $R_{EI}$  und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{Li^+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus MEEP und LiTFSI.

Element	RT	50 °C	60°C	70 °C
$R_{EI}$ / $\Omega$	39441	3228	949	735,3
$\sigma_{Li^+}$ / $Scm^{-1}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
$CPE_{HFP}$ $Y_{HFP}$ /F	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
$n_{HFP}$	0,67	0,7	0,79	0,77
$C_{HFP}$ /F	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
$CPE_{BP}$ $Y_{BP}$ /F	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$2,2 \cdot 10^{-11}$	$3,0 \cdot 10^{-11}$	$3,3 \cdot 10^{-11}$
$n_{BP}$	1,06	1,06	1,05	1,04
$C_{BP}$ /F	$4,3 \cdot 10^{-11}$	$5,8 \cdot 10^{-11}$	$6,6 \cdot 10^{-11}$	$6,7 \cdot 10^{-11}$
$CPE_{BE}$ $Y_{BE}$ /F	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
$n_{BE}$	0,68	0,70	0,78	0,76

Es zeigt sich eine Leitfähigkeit bei Raumtemperatur des MEEP von  $\sigma_{Li^+}(\text{MEEP}) = 6,46 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ . Die Leitfähigkeit des Polymers ist somit geringer als die in der Literatur angegebene Lithiumionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur von  $\sigma_{Li^+}(\text{MEEP}; \text{Literatur}^{[178]}) = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ . Da im Rahmen dieser Arbeit ein von der Literatur abweichender Messaufbau genutzt wird, ist es erforderlich, die eigens ermittelte Leitfähigkeit als Referenzwert zu verwenden. Als geeignet für den Einsatz in Batterien werden im Allgemeinen Polymere verstanden, die bei Raumtemperatur Leitfähigkeiten größer  $10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  aufweisen. Da das Material außerdem hochviskos ist und nicht als klassischer, polymerer Festkörperionenleiter angesehen werden kann, wird angestrebt ein formstabiles System mit höheren Leitfähigkeiten zu generieren.

Bei der Betrachtung der anhand der Simulation ermittelten Parameter aus **Tabelle 25** zeigt sich, dass diese der in 4.5.1 dargelegten Interpretation der Ersatzschaltbilder im Kontext der molekulardynamischen Prozesse entsprechen. Die Exponenten des  $CPE_{BP}$  sind nahezu  $n_{BP} \sim 1$ , das so beschriebene Leitungsphänomen kann dementsprechend in erster Näherung einem idealen Kondensator zugeordnet werden. Für die bei hohen Frequenzen induzierten ionischen Schwingungen der Lithiumionen ist ein solches Verhalten zu erwarten, da diese Schwingungen für alle Teilchen identisch sind und gleichzeitig angeregt werden sollten. Auch die resultierende reale Kapazität  $C_{BP}$  entspricht mit ca.  $10^{-11} \text{ F}$  der für einen solchen Prozess erwarteten Kapazität. Bei hohen Frequenzen sind die Polymerketten zu träge, um auf die angelegte Wechselspannung zu reagieren. Ist die Frequenz jedoch niedrig genug, dann nimmt die Dynamik der Kettenmoleküle Einfluss auf die ermittelten Kapazitäten, zu beobachten anhand der für das  $CPE_{HFP}$  ermittelten Parameter.

Die beschriebene Dynamik der Polymerketten ist von der Einheitlichkeit der Ketten abhängig. Es sollten daher die Exponenten des  $CPE_{HFP}$  ( $n_{HFP}$ ) kleiner eins sein, um die breite Molmassenverteilung der Polymere wiederzuspiegeln. Dies lässt sich in der Messung des MEEP/LiTFSI-Systems nachweisen. Weiterhin sind die daraus resultierenden realen Kapazitäten  $C_{HFP}$  für alle Temperaturen ähnlich, was die Annahme unterstützt, dass diese Parameter einem einzelnen Phänomen zugeordnet werden müssen. Der Verlauf der Leitfähigkeit mit der Temperatur in Form eines ARRHENIUS-Plots ist in **Abbildung 74** dargestellt.



**Abbildung 74:** ARRHENIUS-Plot für das System aus MEEP mit 9 wt-% LiTFSI zugesetzt. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von  $E_A$  (MEEP / 9% LiTFSI) = 0,72 eV.

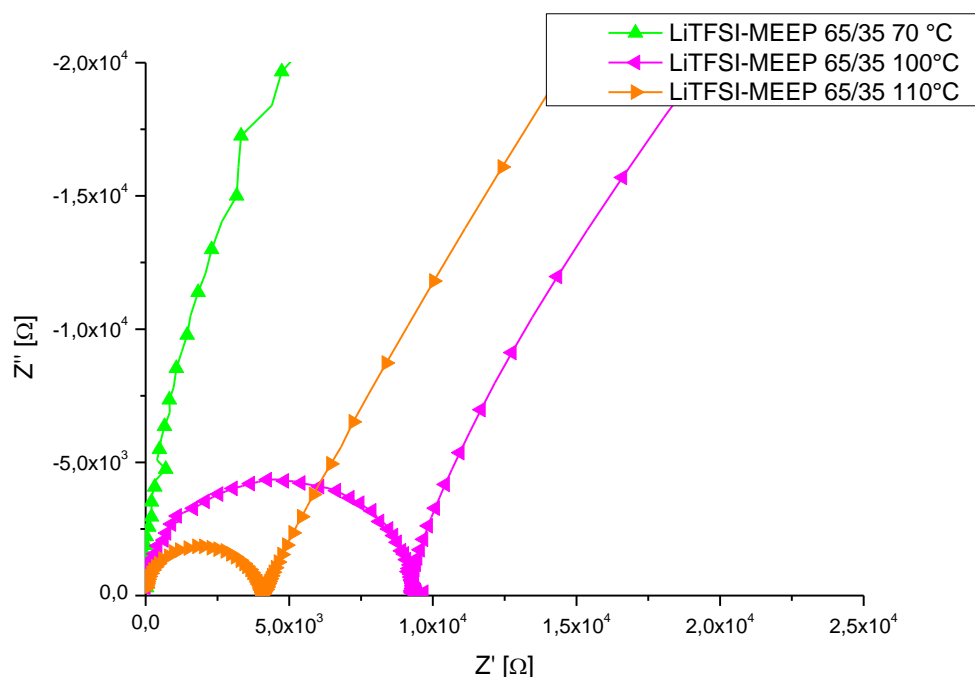
Zu beobachten ist, dass die Leitfähigkeit des Materials mit der Temperatur zunimmt. Anhand des ARRHENIUS-Plots wurde die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden ermittelt und ergibt  $E_A$  (MEEP/LiTFSI) = 0,72 eV. Grundsätzlich ist dieser Wert somit wesentlich größer als die für typische Festkörperelektrolyte angegebenen Aktivierungsenergien. Dies kann der Trennung der Ionen des Leitsalzes bei der Solvation durch das Polymer und die daraus resultierende Polarisation des Materials zugeschrieben werden.

Die Messung wurde analog ohne Leitsalz wiederholt, dabei zeigt sich, dass das MEEP auch ohne Zusatz von Leitsalz bereits eine Leitfähigkeit bei Raumtemperatur von  $7 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$  aufweist. Grund hierfür kann eine Koordination von Ionen an den *Backbone* sein und ist dementsprechend nicht mit der Lithiumionenleitfähigkeit aus **Tabelle 25** gleichzusetzen. Obwohl die Leitfähigkeit weit unterhalb dessen liegt, was für eine Anwendung in Lithiumionenbatterien notwendig wäre, liefert diese Messung dennoch Hinweise darauf, dass eine Koordination von Ionen am *Backbone* sehr wahrscheinlich ist. Weiterhin scheint diese Koordination so stark zu sein, dass eine Extraktion der Ionen während des Reinigungsprozesses nicht möglich ist.

#### 4.5.3. EIS der LiTFSI-MEEP Polymere

Die Membranen für die Messung der EI-Spektren der 4-HNTFS-*co*-MEEP Polymere wurden analog der zuvor vermessenen Proben hergestellt. Hierzu wurden ca. 150 mg des Polymers in 2 mL THF aufgenommen und die Lösung in eine SwageLok<sup>®</sup>-Zelle gegeben. Nach abdampfen des Lösungsmittels wurde die Membran im Vakuumtrockenschrank getrocknet, die Zelle verschlossen und die EI-Spektroskopie durchgeführt.

In **Abbildung 75** sind die NYQUIST-Plots der EI-Spektren des LiTFSI-MEEP 65/35 bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Die Messungen bei Raumtemperatur, 50 °C und 60 °C entfallen, da bei diesen Temperaturen keine messbare Leitfähigkeit vorliegt.



**Abbildung 75:** Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran bestehend aus LiTFSI-MEEP 65/35. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei 70 °C (grün), 100 °C (schwarz) und 110 °C (rot).

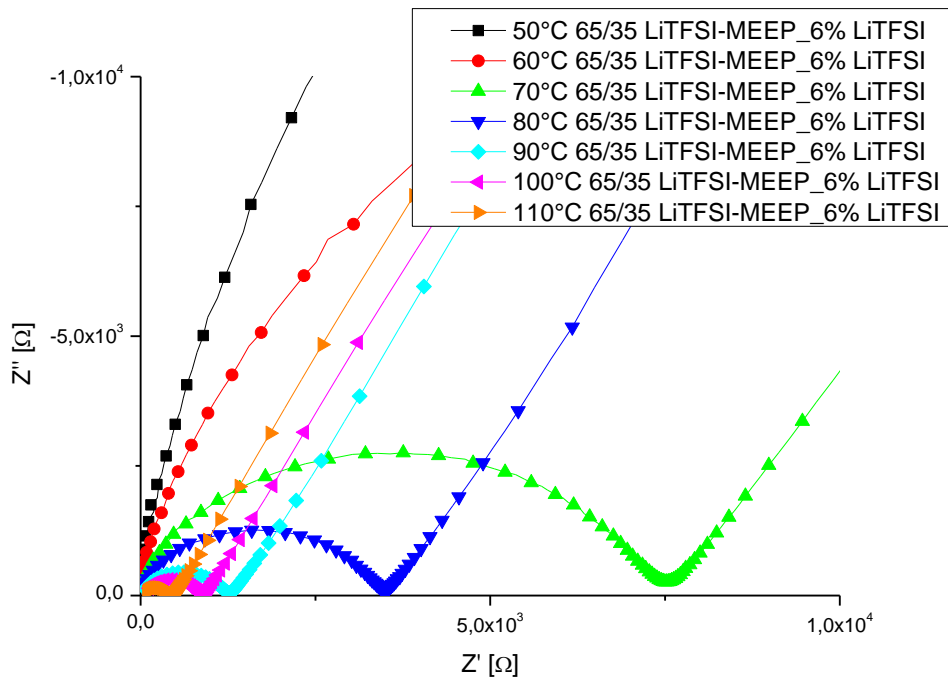
Es ergeben sich die in **Tabelle 26** angegebenen Leitfähigkeiten für das Polymer mit einem 4-HNTFS-Anteil von 65 %. Zu beachten ist, dass eine Messung des Polymers bei 70 °C erst möglich ist, nachdem das Polymer für ca. 1 h bei 100 °C getempert wird. Eine thermische Vorbehandlung der Membranen ist unbedingt notwendig, um bei Temperaturen unter 100 °C eine Leitung durch das Material gewährleisten zu können. Erst nach dem Tempersschritt kann eine klare durchsichtige Membran erhalten werden. Vorher liegt ein inhomogener, opaker Pressling vor.

**Tabelle 26:** Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand  $R_{EI}$  und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{Li^+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus LiTFSI-MEEP 65/35.

Element		70 °C	100 °C	110 °C
$R_{EI}$	/ $\Omega$	99901	9204	3956
$\sigma_{Li^+}$	/ $S\text{cm}^{-1}$	$2,55 \cdot 10^{-6}$	$2,77 \cdot 10^{-5}$	$6,44 \cdot 10^{-5}$
$CPE_{HFP}$	$Y_{HFP} / F$	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$
	$n_{HFP}$	0,76	0,76	0,75
	$C_{HFP} / F$	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
$CPE_{BP}$	$Y_{BP} / F$	$7,6 \cdot 10^{-11}$	$9,0 \cdot 10^{-11}$	$8,9 \cdot 10^{-11}$
	$n_{BP}$	0,99	0,99	0,99
	$C_{BP} / F$	$6,9 \cdot 10^{-11}$	$7,8 \cdot 10^{-11}$	$7,8 \cdot 10^{-11}$
$CPE_{BE}$	$Y_{BE} / F$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
	$n_{BE}$	0,77	0,77	0,33

Für das Polymer mit einem 4-HNTFS-Anteil von 45 % konnte keine Leitfähigkeiten ermittelt werden, da es weder durch *solvent-casting* noch durch Heißpressen gelang eine stabile Membran zu generieren. Stattdessen wurden mit dem Polymer LiTFSI-MEEP 65/35 weitere Messungen durchgeführt.

Da die gemessenen Leitfähigkeiten sehr gering waren, wurde der Versuch unternommen durch Zugabe von Leitsalz diese zu erhöhen. Hierzu wird beim Membranbildungsprozess LiTFSI hinzugegeben, sodass ein Anteil von 6 wt-% LiTFSI in der Membran vorlag. Die Konzentration wird niedriger gewählt als für das MEEP/LiTFSI-System, da das hier beschriebene Polymer im Gegensatz zum reinen MEEP bereits Lithiumionen mit sich brachte. Die dazugehörige NYQUIST-Darstellung der EI-Spektren sind in **Abbildung 76** abgebildet und die Ergebnisse der mittels Ersatzschaltbild ermittelten Parameter der Bauelemente in **Tabelle 27** aufgeführt.



**Abbildung 76:** Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran bestehend aus LiTFSI-MEEP 65/35 und 6 wt-% LiTFSI-Leitsalz. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei 50 °C (schwarz), 60 °C (rot), 70 °C (grün), 80 °C (blau), 90 °C (cyan), 100 °C (magenta) und 110 °C (orange).

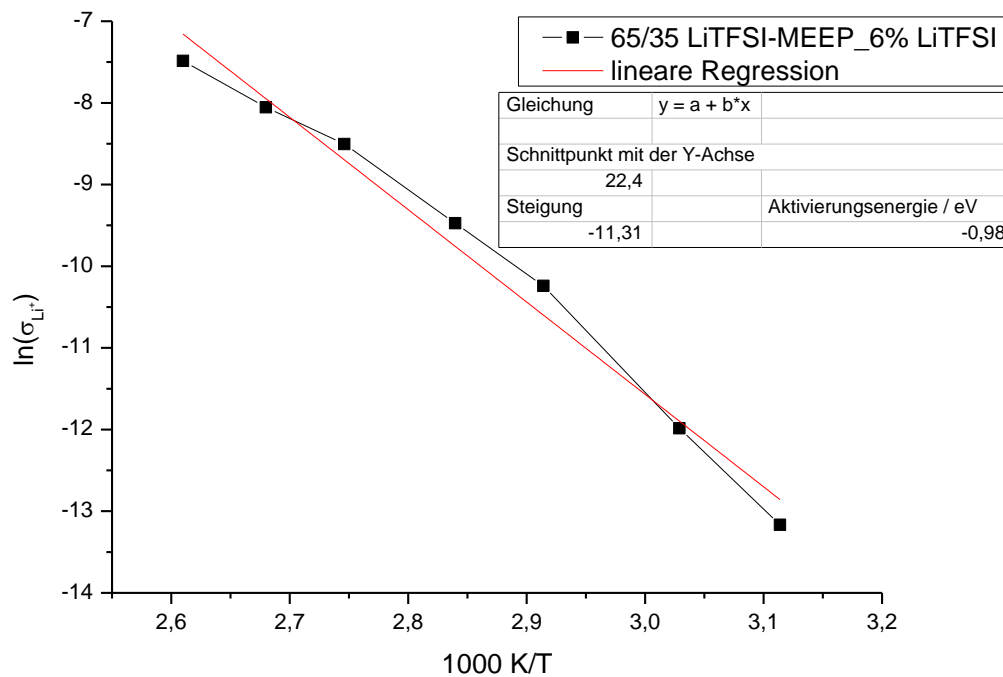
**Tabelle 27:** Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand  $R_{EI}$  und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{Li^+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus LiTFSI-MEEP 65/35 und 6 wt-% LiTFSI.

Element		50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C	110 °C
$R_{EI}$	/Ω	133000	40841	7136	3315	1258	850	454
$\sigma_{Li^+}$	/Scm <sup>-1</sup>	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$
$CPE_{HFP}$	$Y_{HFP}/F$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$
	$n_{HFP}$	0,61	0,54	0,92	0,82	0,58	0,74	0,83
	$C_{HFP}/F$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$
$CPE_{BP}$	$Y_{BP}/F$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$4,5 \cdot 10^{-9}$	$3,7 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$
	$n_{BP}$	0,85	0,85	0,88	0,86	0,80	0,79	0,73
	$C_{BP}/F$	$2,3 \cdot 10^{-10}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \cdot 10^{-10}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{-10}$
$CPE_{BE}$	$Y_{BE}/F$	$2,98 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
	$n_{BE}$	0,96	0,96	0,47	0,39	0,86	0,13	0,62



Zu beobachten ist, dass eine Zugabe von LiTFSI zum Polymer eine Erhöhung der Leitfähigkeit bei 70 °C um eine Größenordnung bewirkt. Dies führt dazu, dass im Gegensatz zur Membran ohne Leitsalz, die Leitfähigkeit der Membran nach dem Tempern auch bei 50 °C bestimmt werden kann. Das Material besitzt demnach eine geringere Ionenleitfähigkeit als das MEEP/LiTFSI-System, zeichnet sich aber durch eine höhere mechanische Festigkeit und Formstabilität aus.

Abschließend wurde anhand des ARRHENIUS-Plots in **Abbildung 77** die Aktivierungsenergie der Ionenleitung mit  $E_A$  (LiTFSI-MEEP\_6 % LiTFSI) = 0,98 eV bestimmt. Die Aktivierungsenergie ist größer als die des MEEP/LiTFSI-Systems. Die Angabe der Aktivierungsenergie ist in diesem Fall jedoch nur als Approximation zu werten. Da sich das System im gemessenen Temperaturbereich nicht vollends oberhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers befindet. Eine Abweichung vom idealen ARRHENIUS-Verhalten ist zu erwarten, die auch anhand der Krümmung der ARRHENIUS-Auftragung bestätigt werden kann.



**Abbildung 77:** ARRHENIUS-Plot für das System aus LiTFSI-MEEP 65/35\_6 % LiTFSI. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine approximierte Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von  $E_A$  (LiTFSI-MEEP\_6 % LiTFSI) = 0,98 eV.

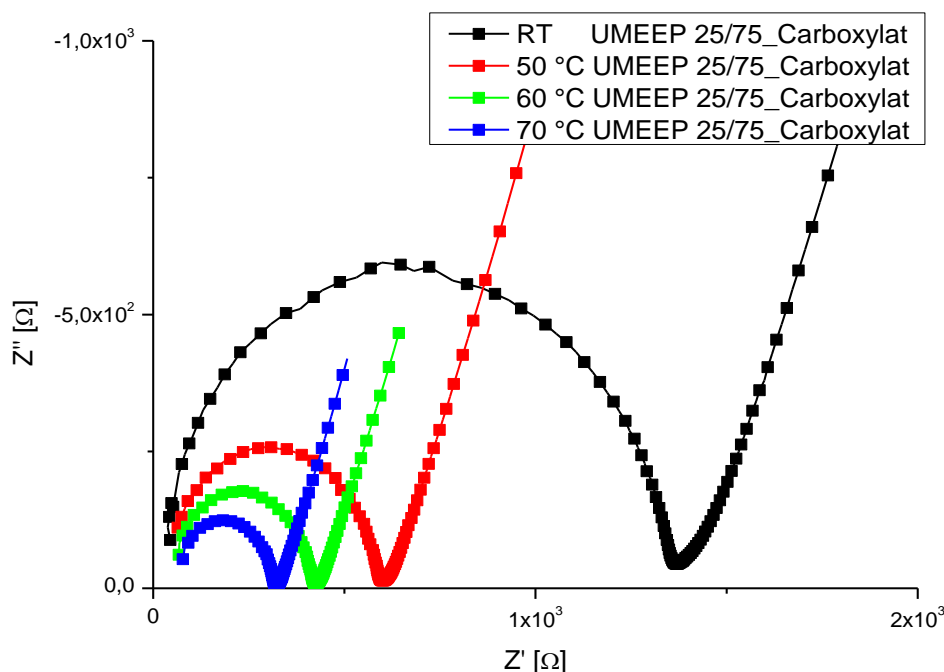
Es zeigt sich, dass das hergestellte Polymer aufgrund der insgesamt niedrigen Ionenleitfähigkeiten nicht für den Einsatz in konventionellen Lithiumionenbatterien geeignet ist. Es soll vielmehr als Hochtemperaturelektrolyt verstanden werden, da es auch bei Temperaturen oberhalb von 100 °C Formstabilität aufweist und keine merkliche Zersetzung des Systems beobachtet werden kann.

#### 4.5.4. EIS der UMEEP-Polymere

##### UMEEP 25/75:

Der Membranbildungsprozess für die funktionalisierten UMEEP-Polymere unterscheidet sich zu den vorher beschriebenen Polymeren darin, dass das *solvent-casting* mit Methanol durchgeführt wird. Die Polymere werden in Reihenfolge aufsteigender Konzentration an funktionellen Einheiten dargestellt und die EI-Spektren hierzu bei RT, 50 °C, 60 °C und 70 °C aufgenommen. Die Auswertung erfolgt anhand des in **Tabelle 24** beschriebenen Ersatzschaltbildes.

Zunächst werden die carboxylat- und sulfonatfunktionalisierten UMEEP 25/75-Polymere elektrochemisch untersucht. Die NYQUIST-Plots der EI-Spektren des carboxylatfunktionalisierten Polymers sind in **Abbildung 78** aufgetragen, die des sulfonatfunktionalisierten in **Abbildung 81**.

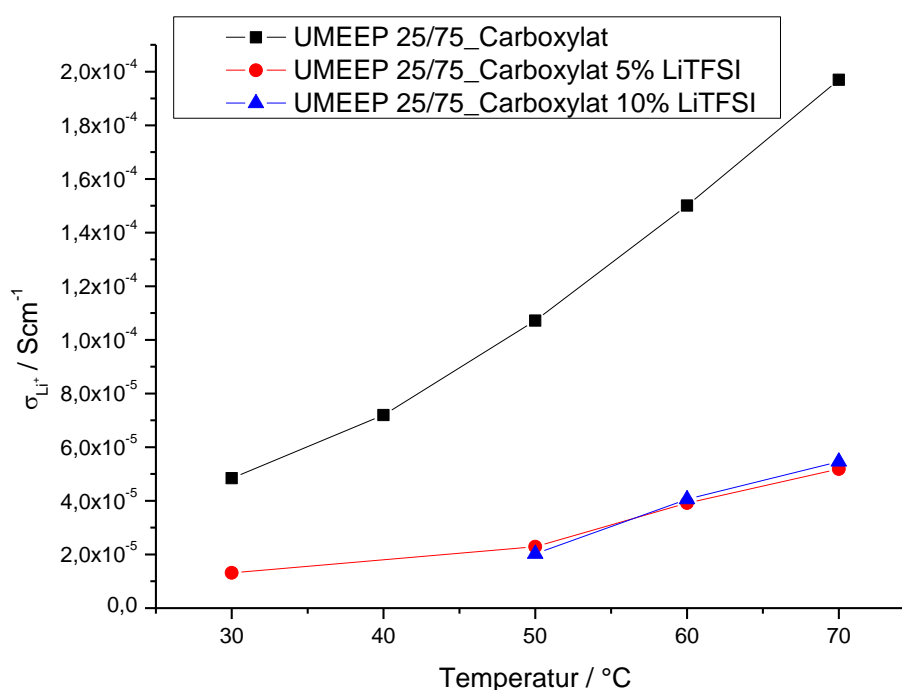


**Abbildung 78:** Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran bestehend aus UMEEP 25/75\_Carboxylat. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei RT (schwarz), 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70°C (blau).

Die Ergebnisse der Berechnungen anhand der Parameter der Simulation des Ersatzschaltbildes werden in den **Tabelle 28** und **Tabelle 29** aufgeführt. Zu erkennen ist, dass die Leitfähigkeit des carboxylatfunktionalisierten Polymers um ein Vielfaches höher ist, als die des sulfonatfunktionalisierten Polymers. Da das carboxylatfunktionalisierte Polymer bereits bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von  $4,8 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  aufweist und für das LiTFSI-MEEP Polymer eine Verbesserung der Leitfähigkeit durch Zugabe des freien LiTFSI detektiert werden kann, wurden Membranen mit Leitsalzzusatz hergestellt. Anschließend werden EI-Spektren dieser Membranen aufgenommen. In **Abbildung 79** ist der Verlauf der Leitfähigkeit des Materials mit der Temperatur für die Membranen mit und ohne Leitsalz dargestellt.

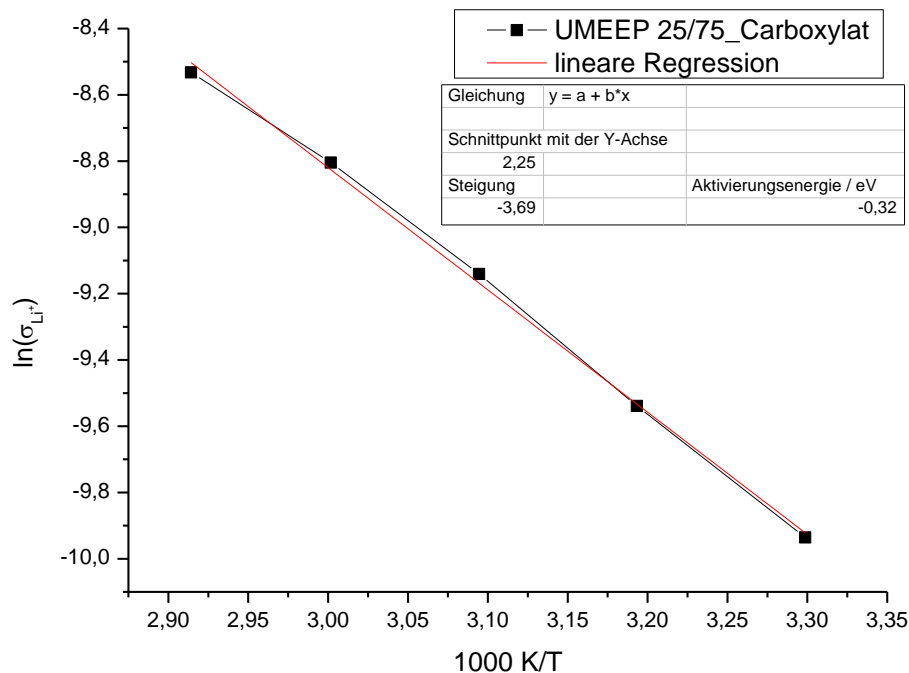
**Tabelle 28:** Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand  $R_{EI}$  und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{Li^+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus UMEEP 25/75\_Carboxylat.

Element		RT	50 °C	60°C	70 °C
$R_{EI}$	/ $\Omega$	1315	594	424	323
$\sigma_{Li^+}$	/ $S\text{cm}^{-1}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
$CPE_{HFP}$	$Y_{HFP}$ /F	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
	$n_{HFP}$	0,28	0,45	0,60	0,69
	$C_{HFP}$ /F	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
$CPE_{BP}$	$Y_{BP}$ /F	$6,0 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$
	$n_{BP}$	0,93	0,90	0,87	0,83
	$C_{BP}$ /F	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$
$CPE_{BE}$	$Y_{BE}$ /F	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
	$n_{BE}$	0,80	0,80	0,81	0,85



**Abbildung 79:** Auftragung der Leitfähigkeit der carboxylatfunktionalisierten UMEEP-Polymere mit einem Undecenoxyanteil von 25 % gegen die Temperatur für die Membransysteme mit und ohne LiTFSI.

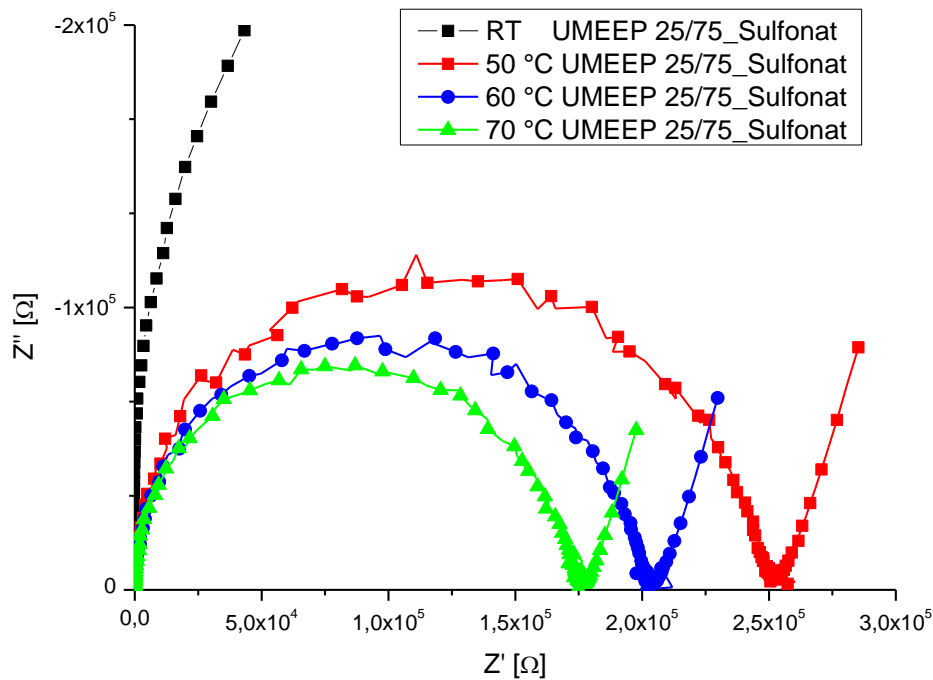
Zu erkennen ist, dass die Leitfähigkeit des Materials durch die Zugabe von LiTFSI abnimmt. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass das Material bereits ohne die Lithiumionen des Leitsalzes eine hohe Ionenbeweglichkeit ermöglicht. Durch die Zugabe weiterer Ionen, wird das System „überladen“, ähnlich dem Überladen der PEO-Systeme das in der Literatur<sup>[71]</sup> beschrieben ist. Bereits ab einer Konzentration von 5 wt-% LiTFSI sinkt die Leitfähigkeit des Polymersystems erheblich. Aufgrund dessen wurde bei den folgenden Polymeren auf die Zugabe von Leitsalz verzichtet. Abschließend wird die Aktivierungsenergie der Ionenleitung des reinen Polymers anhand des ARRHENIUS-Plots in **Abbildung 80** ermittelt.



**Abbildung 80:** ARRHENIUS-Plot für das System aus UMEEP 25/75\_Carboxylat ohne Leitsalz. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von  $E_A$  (UMEEP 25/75\_Carboxylat) = 0,32 eV.

Es kann eine Aktivierungsenergie von  $E_A$  (UMEEP 25/75\_Carboxylat) = 0,32 eV bestimmt werden. Dieser Wert ist vergleichbar mit den für lithiumleitende Phosphatgläser ermittelten Werten, die ebenfalls bei ca. 0,3 eV liegen.<sup>[176]</sup> Die Aktivierungsenergie des Lithiumleitprozesses ist somit um ein Vielfaches geringer als die des MEEP/LiTFSI-Referenzsystems. Dies wird der geringeren Polarisation des Materials aufgrund der kovalent gebundenen Anionen zugeschrieben.

Die Nyquist-Plots der EI-Spektren des sulfonatfunktionalisierten Polymers sind in **Abbildung 81** und die Auswertung der Fits anhand des Ersatzschaltbildes in **Tabelle 29** dargestellt.

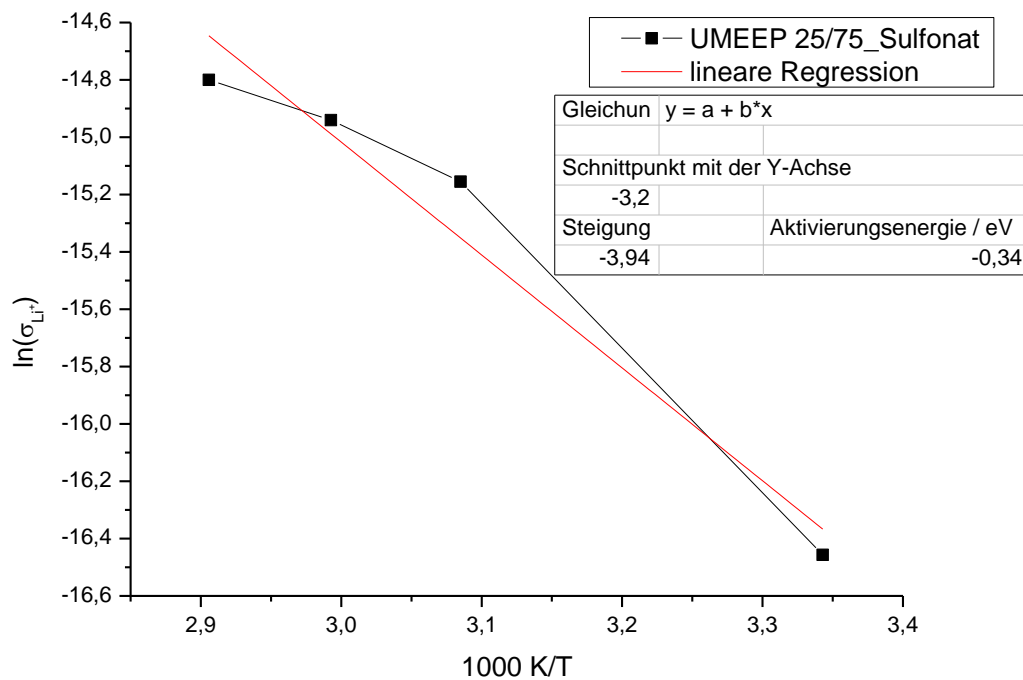


**Abbildung 81:** Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran bestehend aus UMEEP 25/75\_Sulfonat. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei RT (schwarz), 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70°C (blau). Die Messung bei Raumtemperatur (schwarz) ist aufgrund der großen Breite des Halbkreises nur angedeutet aufgeführt.

**Tabelle 29:** Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand  $R_{EI}$  und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{Li^+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus UMEEP 25/75\_Sulfonat. Für die Messungen bei RT entfällt aufgrund der geringen Leitfähigkeit die Berechnung der realen Kapazität der HFP und die Angabe der Parameter des CPE<sub>BE</sub>.

Element		RT	50 °C	60°C	70 °C
$R_{EI}$	/Ω	893270	24308	19612	17037
$\sigma_{Li^+}$	/Scm <sup>-1</sup>	7,1·10 <sup>-8</sup>	2,6·10 <sup>-7</sup>	3,3·10 <sup>-7</sup>	3,7·10 <sup>-7</sup>
CPE <sub>HFP</sub>	$Y_{HFP}$ /F	2,8·10 <sup>-5</sup>	3,2·10 <sup>-5</sup>	3,2·10 <sup>-5</sup>	2,3·10 <sup>-5</sup>
	$n_{HFP}$	0,11	0,40	0,40	0,57
	$C_{HFP}$ /F	-	7,1·10 <sup>-4</sup>	5,2·10 <sup>-4</sup>	6,2·10 <sup>-5</sup>
CPE <sub>BP</sub>	$Y_{BP}$ /F	3,8·10 <sup>-11</sup>	6,2·10 <sup>-11</sup>	6,5·10 <sup>-11</sup>	6,4·10 <sup>-11</sup>
	$n_{BP}$	1,0	1,0	1,0	1,0
	$C_{BP}$ /F	4,7·10 <sup>-11</sup>	6,5·10 <sup>-11</sup>	6,6·10 <sup>-11</sup>	6,6·10 <sup>-11</sup>
CPE <sub>BE</sub>	$Y_{BE}$ /F	-	3,6·10 <sup>-5</sup>	3,6·10 <sup>-5</sup>	4,5·10 <sup>-5</sup>
	$n_{BE}$	-	1,0	1,0	0,95

Die Auswertung der EI-Spektren des sulfonatfunktionalisierten Polymers zeigt eine weitaus geringere Leitfähigkeit als die des korrespondierenden carboxylatfunktionalisierten Polymers. Außerdem wurden vergleichsweise hohe Kapazitäten der Hochfrequenzpolarisation  $C_{HFP}$  bei geringen Exponenten  $C_{HFP}$  ermittelt. Dies kann als hohes Maß an Uneinheitlichkeit im System gewertet werden.



**Abbildung 82:** ARRHENIUS-Plot für das System aus UMEEP 25/75\_Sulfonat ohne Leitsalz. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von  $E_A$  (UMEEP 25/75\_Sulfonat) = 0,34 eV.

Dennoch kann eine dem carboxylatfunktionalisierten Polymer ähnliche Aktivierungsenergie von  $E_A$  (UMEEP 25/75\_Sulfonat) = 0,34 eV bestimmt werden (vgl. **Abbildung 82**). Im direkten Vergleich weist das sulfonatfunktionalisierte Polymer hingegen eine schlechtere Performance als das carboxylatfunktionalisierte Polymer auf.

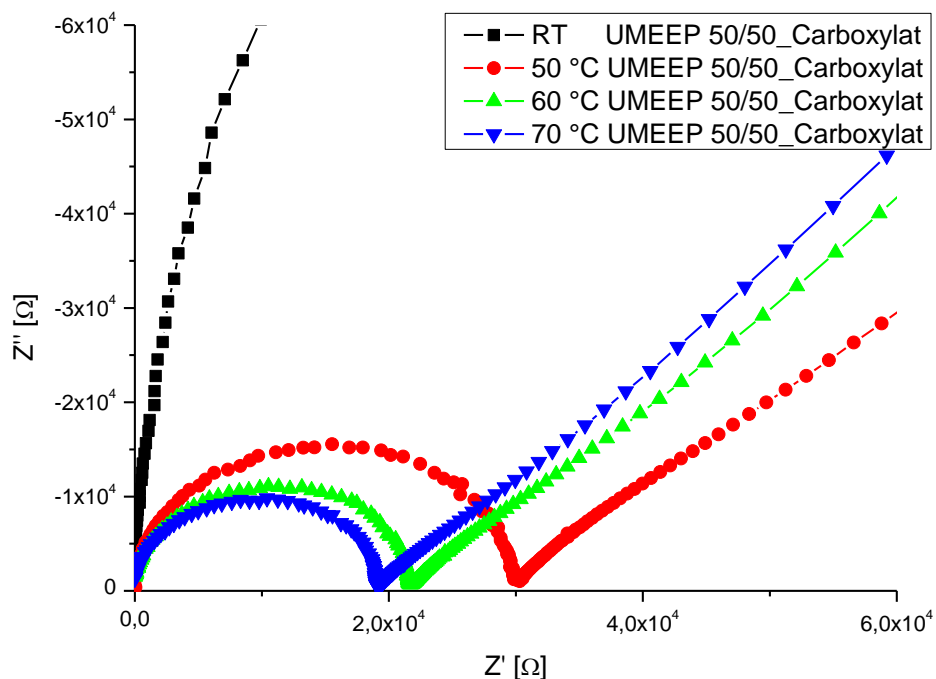
Das carboxylatfunktionalisierte UMEEP 25/75 stellt ein vielversprechendes Material für die Anwendung als Polymerelektrolyt dar. Die gemessene Leitfähigkeit bei Raumtemperatur liegt bei  $4,8 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  und damit oberhalb der Grenze zur Einsetzbarkeit in Lithiumionenbatterien von  $10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ . Außerdem ist die Aktivierungsenergie des Transportprozesses vergleichbar mit den in der Literatur für lithiumleitende Phosphatgläser beschriebenen Werten. Es handelt sich bei dem carboxylatfunktionalisierten Polymer demnach um ein Material, das den Anforderungen eines Festkörperelektrolyten in konventionellen Lithiumpolymerakkumulatoren genügt.

Das sulfonatfunktionalisierte Polymer dagegen weist eine weitaus geringere Leitfähigkeit auf. Nun sollte ermittelt werden, ob mit der Erhöhung der Konzentration an lithiumtragenden Einheiten die Leitfähigkeit des UMEEP 25/75\_Carboxylat noch übertroffen werden konnte.

### UMEEP 50/50:

Die UMEEP-Polymere mit 50 % Funktional wurden analog der vorigen Polymere mittels *solvent-casting* in die Membran überführt und anschließend vermessen. Aus dem carboxylatfunktionalisierte Polymer ließ sich erst nach mehreren Versuchen eine homogene Membran generieren. Zur Herstellung einer messbaren Probe mussten Membranbruchstücke mehrfach mit Methanol nachbehandelt werden. Erst nach mehrmaligem Trocknen im Vakuumtrockenschrank konnte eine Membran hergestellt werden.

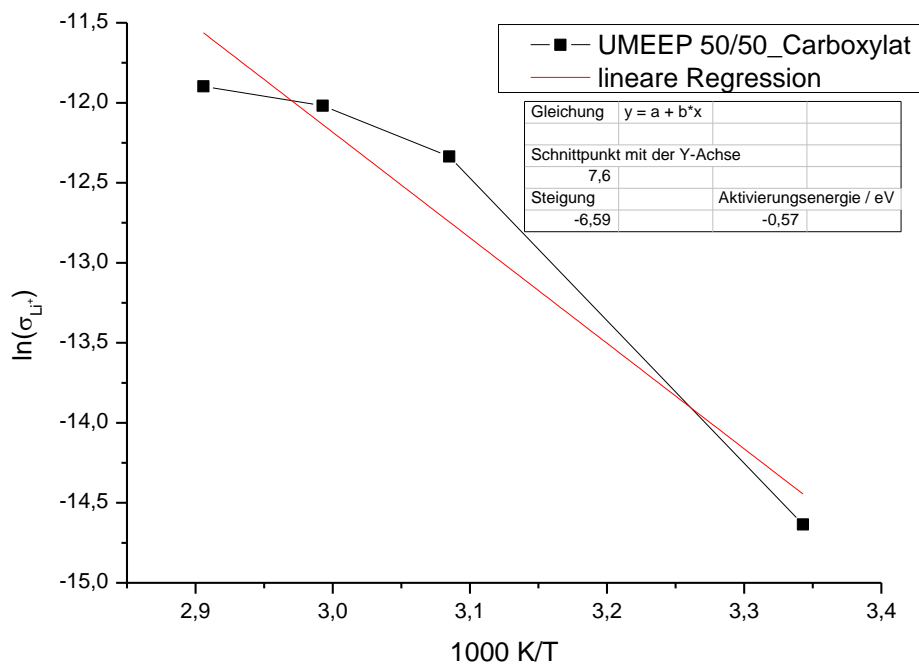
In **Abbildung 83** sind die NYQUIST-Plots des carboxylatfunktionalisierten Polymers dargestellt. Die ermittelten Parameter sind **Tabelle 30** zu entnehmen. Die Auswertung anhand des ARRHENIUS-Plots in **Abbildung 84** zur Bestimmung der Aktivierungsenergie liefert einen approximierten Wert von  $E_A$  (UMEEP 50/50\_Carboxylat) = 0,57 eV.



**Abbildung 83:** Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran bestehend aus UMEEP 45/55\_Carboxylat. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei RT (schwarz), 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70°C (blau). Die Messung bei Raumtemperatur (schwarz) ist aufgrund der großen Breite des Halbkreises nur angedeutet aufgeführt.

**Tabelle 30:** Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand  $R_{EI}$  und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{Li^+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus UMEEP 50/50\_Carboxylat.

Element		RT	50 °C	60°C	70 °C
$R_{EI}$	/Ω	289080	28995	21106	18699
$\sigma_{Li^+}$	/Scm <sup>-1</sup>	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$
$CPE_{HFP}$	$Y_{HFP}$ /F	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
	$n_{HFP}$	0,35	0,49	0,51	0,52
	$C_{HFP}$ /F	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
$CPE_{BP}$	$Y_{BP}$ /F	$3,6 \cdot 10^{-11}$	$3,7 \cdot 10^{-11}$	$3,7 \cdot 10^{-11}$	$3,6 \cdot 10^{-11}$
	$n_{BP}$	1,0	1,0	1,0	1,0
	$C_{BP}$ /F	$3,6 \cdot 10^{-11}$	$3,7 \cdot 10^{-11}$	$3,7 \cdot 10^{-11}$	$3,6 \cdot 10^{-11}$
$CPE_{BE}$	$Y_{BE}$ /F	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
	$n_{BE}$	0,78	0,62	0,85	0,85

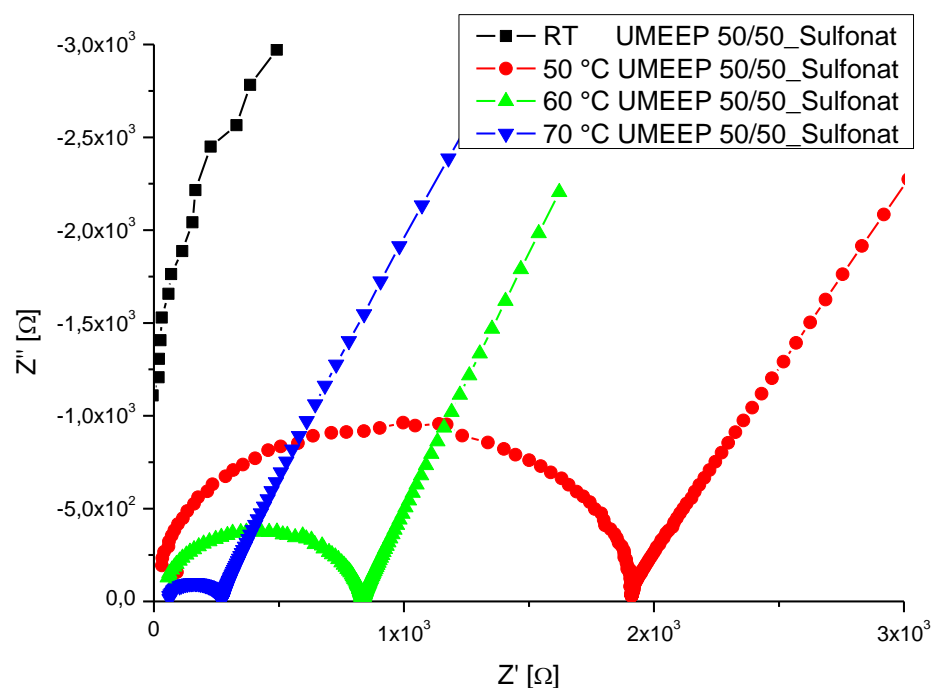


**Abbildung 84:** ARRHENIUS-Plot für das System aus UMEEP 50/50\_Carboxylat. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine approximierte Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von  $E_A$  (UMEEP 50/50\_Carboxylat) = 0,57 eV.



Der Verlauf des ARRHENIUS-Plots des carboxylatfunktionalisierten Polymers weist eine Krümmung auf, die aufgrund ihrer Ausprägungsrichtung nicht auf eine Abnahme der Probendicke zurückzuführen ist. Dies wurde zuvor auch für das UMEEP 25/75\_Sulfonat beobachtet und ähnelt dem Verhalten eines Polymers das im vermessenen Temperaturbereich einen Phasenübergang eingeht. Für beide Polymere konnte jedoch in den DSC-Messungen kein Phasenübergang im beschriebenen Temperaturbereich nachgewiesen werden. Das Verhalten deutet darauf hin, dass die Kettenbeweglichkeit des Polymers zunächst stark und dann nur noch geringfügig mit der Temperatur zunimmt.

Die Messungen des sulfonatfunktionalisierten Polymers bei verschiedenen Temperaturen sind in Form der NYQUIST-Plots in **Abbildung 85** dargestellt. Die aus diesen Messungen mittels Ersatzschaltbild ermittelten Parameter sind in **Tabelle 31** aufgeführt.

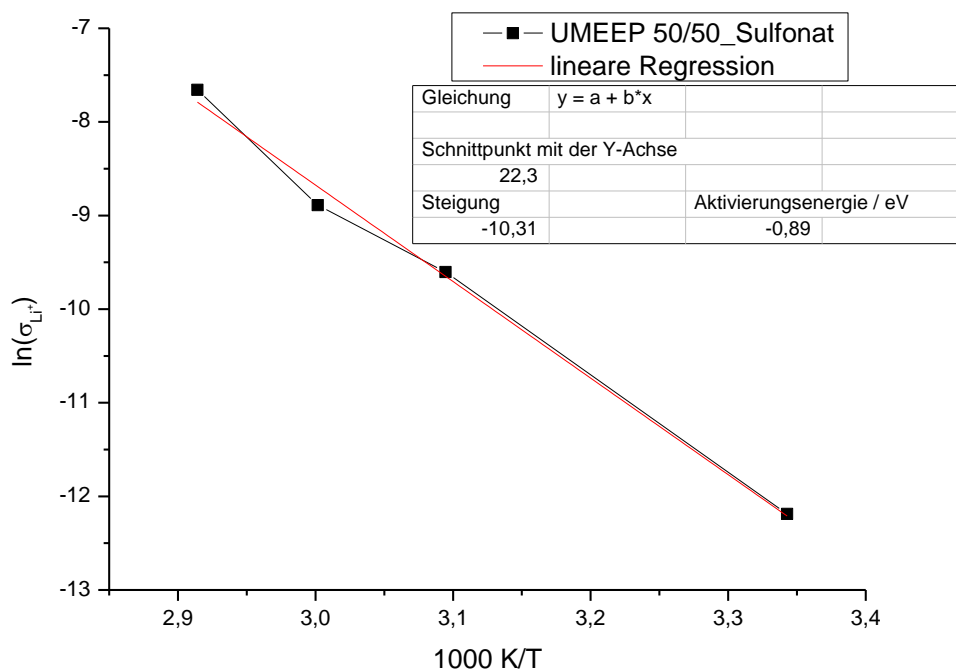


**Abbildung 85:** Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran bestehend aus UMEEP 50/50\_Sulfonat. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei RT (schwarz), 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70°C (blau). Die Messung bei Raumtemperatur (schwarz) ist aufgrund der großen Breite des Halbkreises nur angedeutet aufgeführt.

Die mittels Simulation und *fitting* ermittelten Parameter in **Tabelle 31** zeigen, dass die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur noch unterhalb des Grenzwerts von  $10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  liegt. Da aber die Leitfähigkeit schon bei 50 °C mehr als verdoppelt werden konnte, legt dies nahe, dass die Ionenleitung stark an die Bewegung der Polymerketten gebunden ist. Es wurde für das Material eine Aktivierungsenergie anhand des ARRHENIUS-Plots bestimmt. Dieser ist in **Abbildung 86** dargestellt, die ermittelte Aktivierungsenergie beträgt  $E_A$  (UMEEP 45/55\_Sulfonat) = 0,89 eV.

**Tabelle 31:** Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand  $R_{EI}$  und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{Li^+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus UMEEP 50/50\_Sulfonat.

Element		RT	50 °C	60 °C	70 °C
$R_{EI}$	/ $\Omega$	25012	1888	829	269
$\sigma_{Li^+}$	/ $Scm^{-1}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$
$CPE_{HFP}$	$Y_{HFP}$ /F	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$
	$n_{HFP}$	0,70	0,71	0,79	0,78
	$C_{HFP}$ /F	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
$CPE_{BP}$	$Y_{BP}$ /F	$5,7 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$4,5 \cdot 10^{-10}$	$7,4 \cdot 10^{-9}$
	$n_{BP}$	1,0	1,0	0,94	0,80
	$C_{BP}$ /F	$5,7 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$2,9 \cdot 10^{-10}$
$CPE_{BE}$	$Y_{BE}$ /F	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$
	$n_{BE}$	0,72	0,70	0,78	0,81

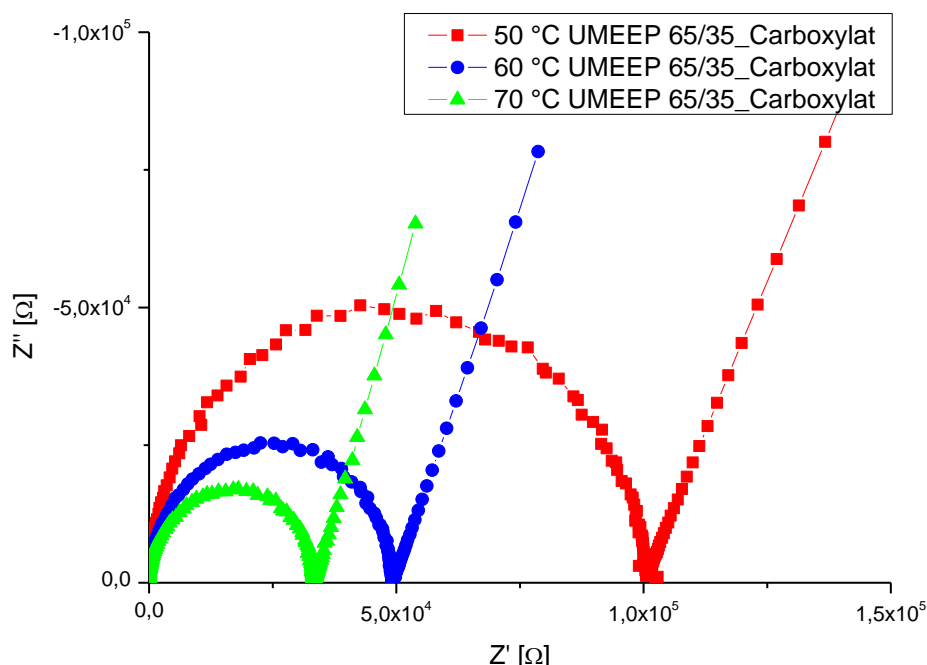


**Abbildung 86:** ARRHENIUS-Plot für das System aus UMEEP 50/50\_Sulfonat. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von  $E_A$  (UMEEP 50/50\_Sulfonat) = 0,89 eV.

Der Vergleich der ARRHENIUS-Plots des carboxylat- und sulfonatfunktionalisierten Polymers zeigt, dass das sulfonatfunktionalisierte Polymer eine höhere Leitfähigkeit aber auch eine höhere Aktivierungsenergie aufweist. Die Begründung hierfür lässt sich in der Haptik des Materials finden. Die carboxylatfunktionalisierten Polymere sind spröder als die sulfonatfunktionalisierten Polymere. Bei weichen Polymeren besteht eine höhere Kettenbeweglichkeit, die zu einer höheren Ionenbeweglichkeit führt. Mit zunehmender Temperatur erweichen die Polymere, wobei beim carboxylatfunktionalisierten Polymer dieser Effekt stärker ausgeprägt ist. Dies lässt sich anhand der stärkeren Ausprägung der Krümmung des ARRHENIUS-Plots und der niedrigeren Aktivierungsenergie postulieren.

#### UMEEP 65/35:

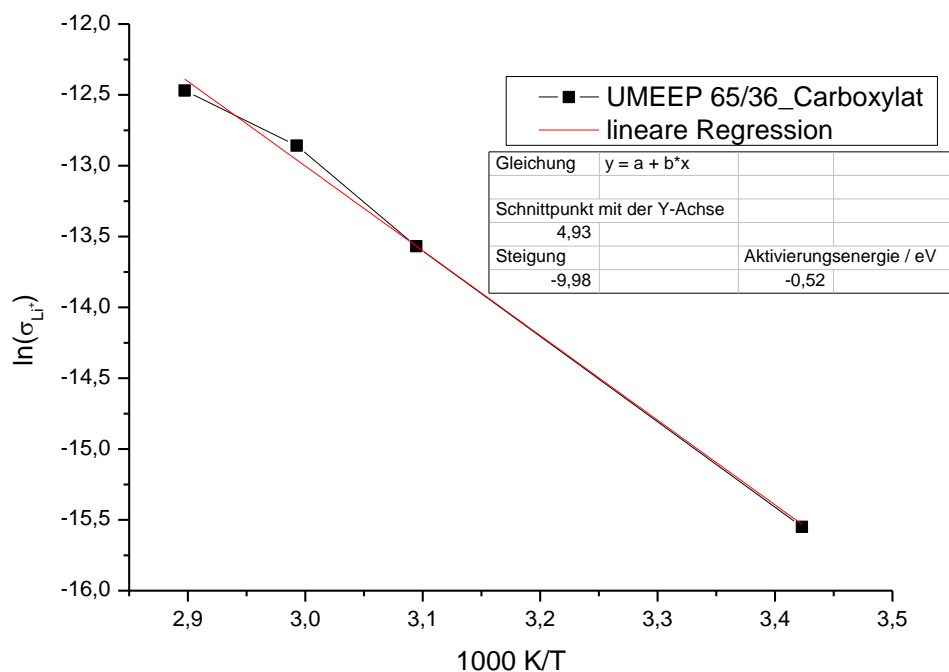
Es wurden analog der zuvor dargestellten Ergebnisse EI-Spektren der funktionalisierten Polymere mit 65 % Undecenoxyeinheiten aufgenommen und anhand des Ersatzschaltbildes ausgewertet. In **Abbildung 87** und **Abbildung 89** sind die NYQUIST-Plots der Messergebnisse bei verschiedenen Temperaturen für die unterschiedlich funktionalisierten Polymere dargestellt. In **Tabelle 32** und **Tabelle 33** sind die Ergebnisse der Auswertung des Ersatzschaltbildes und in **Abbildung 88** und **Abbildung 90** sind die ARRHENIUS-Plots aufgeführt. Die Messungen bei Raumtemperatur entfallen für die folgenden Polymere, da die Leitfähigkeiten der Materialien bei Raumtemperatur zu gering sind. Es kann kein vollständiger Halbkreis abgebildet werden und dementsprechend kann der Elektrolytwiderstand nicht ermittelt werden. Das bedeutet die Beweglichkeit der Ionen in der Probe ist bei Raumtemperatur zu gering, um mit dem verwendeten Aufbau gemessen werden zu können.



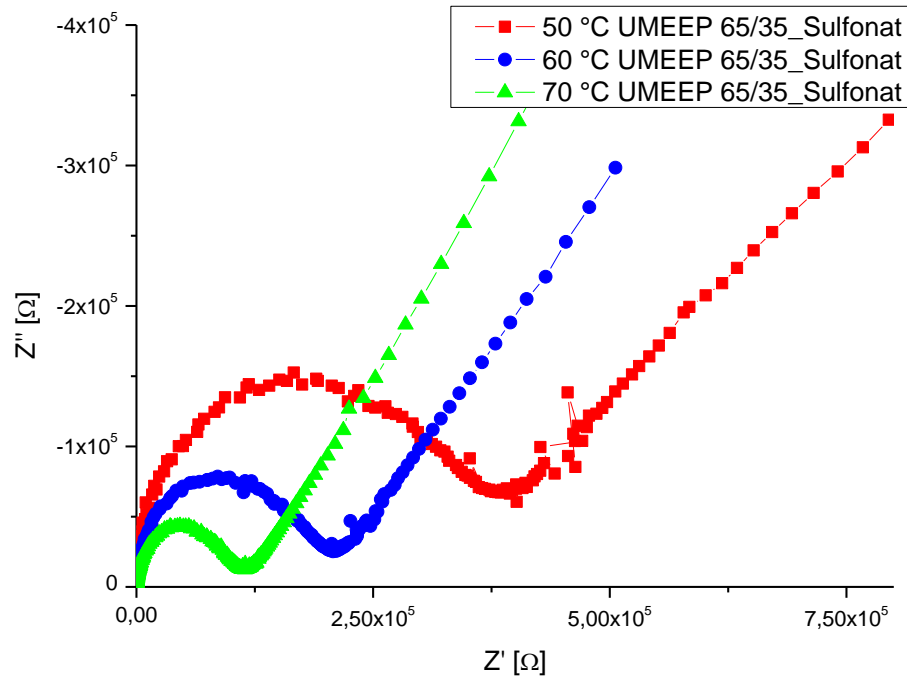
**Abbildung 87:** Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran, bestehend aus UMEEP 65/35\_Carboxylat. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70°C (blau). Die Messung bei RT entfällt, da keine ausreichend große Leitfähigkeit erreicht wird um eine vollständige Messung zu ermöglichen.

**Tabelle 32:** Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand  $R_{EI}$  und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{Li^+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus UMEEP 65/35\_Carboxylat.

Element		50 °C	60 °C	70 °C
$R_{EI}$	/ $\Omega$	99450	48900	33200
$\sigma_{Li^+}$	/ $S\text{cm}^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$
$CPE_{HFP}$	$Y_{HFP} / F$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
	$n_{HFP}$	0,66	0,78	0,78
	$C_{HFP} / F$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
$CPE_{BP}$	$Y_{BP} / F$	$5,7 \cdot 10^{-11}$	$5,5 \cdot 10^{-11}$	$5,5 \cdot 10^{-11}$
	$n_{BP}$	1,0	1,0	1,0
	$C_{BP} / F$	$5,7 \cdot 10^{-11}$	$5,5 \cdot 10^{-11}$	$5,5 \cdot 10^{-11}$
$CPE_{BE}$	$Y_{BE} / F$	$4,13 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
	$n_{BE}$	0,89	0,76	0,80



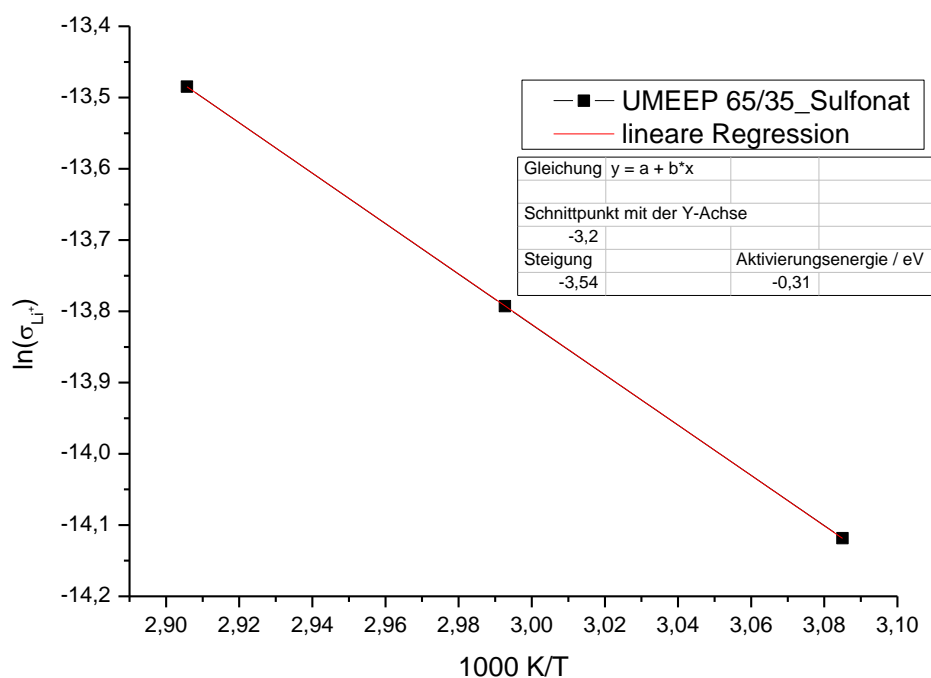
**Abbildung 88:** ARRHENIUS-Plot für das System aus UMEEP 65/35\_Carboxylat. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine approximierte Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von  $E_A$  (UMEEP 65/35\_Carboxylat) = 0,52 eV.



**Abbildung 89:** Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran bestehend aus UMEEP 65/35\_Sulfonat. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70 °C (blau). Die Messung bei RT entfällt, da keine ausreichend große Leitfähigkeit erreicht wird, um eine vollständige Messung zu ermöglichen.

**Tabelle 33:** Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand  $R_{EI}$  und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{Li^+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus UMEEP 65/35\_Sulfonat.

Element		50 °C	60 °C	70 °C
$R_{EI}$	/Ω	172380	124460	91455
$\sigma_{Li^+}$	/Scm <sup>-1</sup>	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
$CPE_{HFP}$	$Y_{HFP}/F$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$
	$n_{HFP}$	0,18	0,19	0,36
	$C_{HFP}/F$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
$CPE_{BP}$	$Y_{BP}/F$	$5,0 \cdot 10^{-11}$	$6,3 \cdot 10^{-11}$	$8,1 \cdot 10^{-11}$
	$n_{BP}$	1,0	0,99	0,98
	$C_{BP}/F$	$5,8 \cdot 10^{-11}$	$6,2 \cdot 10^{-11}$	$6,7 \cdot 10^{-11}$
$CPE_{BE}$	$Y_{BE}/F$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$
	$n_{BE}$	0,66	0,94	0,98

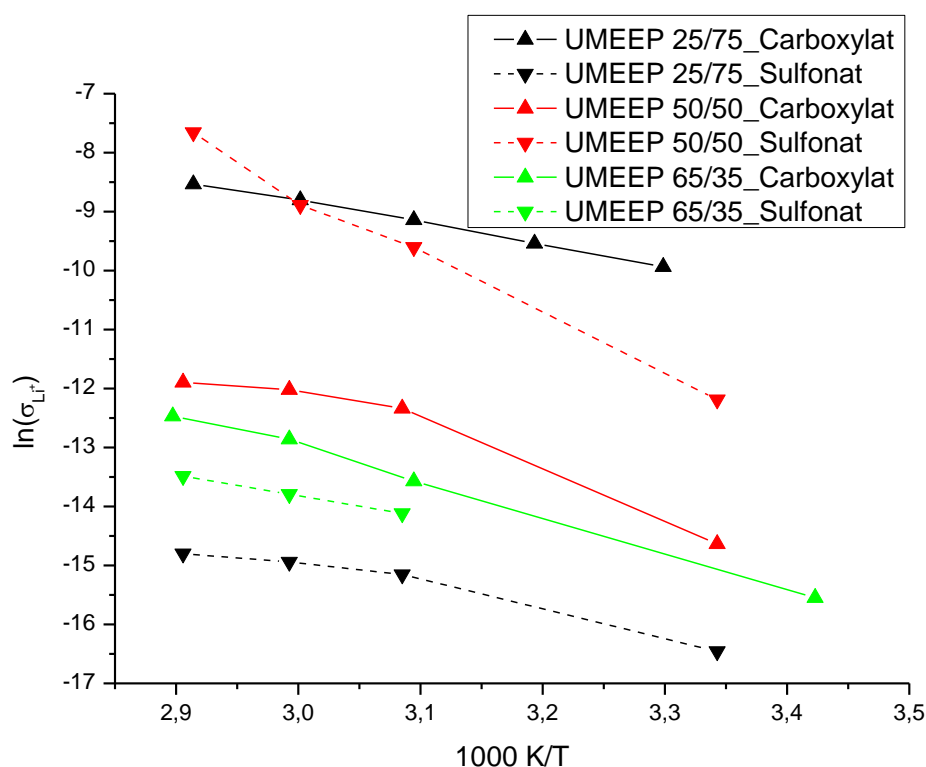


**Abbildung 90:** ARRHENIUS-Plot für das System aus UMEEP 65/35\_Sulfonat. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von  $E_A$  (UMEEP 65/35\_Sulfonat) = 0,31 eV. Da jedoch bei Raumtemperatur keine Messung durchgeführt werden kann, ist die Aktivierungsenergie im Vergleich zu den übrigen Polymeren stark fehlerbehaftet.

Für beide Polymere können keine ausreichend hohen Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur nachgewiesen werden. Beide Materialien sind durch den hohen Anteil an ionischen Gruppen zu spröde, erst bei erhöhten Temperaturen ist genug Kettenbeweglichkeit vorhanden, um eine Ionenleitung im Material zu ermöglichen. Anhand der Parameter des  $CPE_{HFP}$  zeigt sich, dass diese wesentlich höhere reelle Kapazitäten  $C_{HFP}$  aufweisen. Die in Kombination mit den verhältnismäßig niedrigen Exponenten  $n_{HFP}$  darauf hindeutet, dass hier eine erhebliche Verzögerung der Ionen durch die molekulardynamischen Prozesse stattfindet. Dies kann auf die gehemmte Beweglichkeit der Kettenmoleküle zurückgeführt werden. Die bestimmten Aktivierungsenergien sind aufgrund dessen, dass keine ausreichend genaue Bestimmung der Leitfähigkeit bei Raumtemperatur möglich ist, zusätzlich stark fehlerbehaftet. Sie folgen aber dem zuvor beobachteten Trend, dass die carboxylatfunktionalisierten Polymere geringere Aktivierungsenergien aufweisen als die sulfonatfunktionalisierten Polymere.

### Zusammenfassung EIS der UMEEP-Polymere:

Der Vergleich zwischen Carboxylat und Sulfonatfunktionalisierung zeigte, dass mit zunehmendem Anteil an funktionellen Gruppen, die Leitfähigkeit der sulfonatfunktionalisierten UMEEP-Polymere tendenziell anstieg, während die der carboxylatfunktionalisierten UMEEP-Polymere abfiel. Letzteres ging einher mit der Annahme, dass eine zu hohe Konzentration an Lithiumionen im System deren Beweglichkeit im Material hemmte. Der Anstieg der Leitfähigkeit dagegen konnte damit erklärt werden, dass die Lithiumsulfonatgruppen allein die Koordination des Lithiums übernahmen und die Koordination durch die Oligoethereinheiten in den Hintergrund tritt. Die Konzentration an Lithiumsulfonatgruppen erhöhte die Anzahl an beweglichen Lithiumionen und deren Beweglichkeit, da mehr Koordinationsstellen eingeführt wurden. Im carboxylatfunktionalisierten System, erfolgte eine Koordination zusätzlich über die Ethereinheiten. Da die Ethereinheiten kaum Widerstand gegen die Ionenbewegung leisteten, war eine Leitung durch ein kombiniertes System aus ionischen Gruppen und Ethereinheiten bevorzugt. Weiterhin war das Polymer mit 25 % Lithiumcarboxylateinheiten vermutlich besonders gut für eine Lithiumleitung geeignet, da das Verhältnis der über Carboxylatfunktionen eingebrachten Lithiumionen zu Sauerstoffatomen an den Oligoethereinheiten im Bereich zwischen 1:4 und 1:8 lag (vgl. 2.2.1). Dieser Bereich entsprach dem als ideal angenommenen Verhältnis von Lithiumionen zu Ethersauerstoffatomen am Beispiel des PEO/Leitsalz Systems. In **Abbildung 91** wurde eine Gegenüberstellung der synthetisierten Polymere anhand der ARRHENIUS-Plots dargestellt.



**Abbildung 91:** Vergleich der ARRHENIUS-Plots der UMEEP-Polymere. Aufgeführt sind die Polymere mit 25 % (schwarz), 45 % (rot) und 65 % (grün) Undecenoxyeinheiten.

---

Der Vergleich der ARRHENIUS-Plots ergab für die Polymere mit 25 % und 65 % Undecenoxyeinheiten, dass die sulfonatfunktionalisierten Polymere geringere Leitfähigkeiten als die carboxylatfunktionalisierten Polymere aufwiesen. Lediglich das sulfonatfunktionalisierte Polymer mit 50 % Undecenoxyeinheiten zeigte eine höhere Leitfähigkeit. Möglicherweise lag hier ein ideales Verhältnis von funktionellen zu Oligoethereinheiten vor.

Das carboxylatfunktionalisierte Polymer wies aufgrund höherer Sprödigkeit eine weitaus geringere Leitfähigkeit als das sulfonatfunktionalisierte Polymer auf. Das Polymer mit 25 % carboxylatfunktionalisierten Undecenoxyeinheiten zeigte des Weiteren eine ausreichend hohe Leitfähigkeit, um es für den Einsatz in Lithiumionenbatterien zu qualifizieren.

Anhand der elektrochemischen Charakterisierung konnte der Schluss gezogen werden, dass der Einbau der Carboxylatfunktionen eine stärkere Versprödung des Materials bedingt als der Einbau der Sulfonateinheiten. Die Leitfähigkeit der Materialien ist bei weichen Systemen besser als bei spröden, daher nahm grundsätzlich die Leitfähigkeit der Polymere bei Raumtemperatur mit zunehmendem Anteil an ionischen Gruppen ab. Auffallend war jedoch, dass die Leitfähigkeit der sulfonatfunktionalisierten Polymere mit 25 % und 65 % Funktional wesentlich geringer war, als die der korrespondierenden carboxylatfunktionalisierten Polymere. Dies wurde auf die schwächere Wechselwirkung zwischen Sulfonat und Lithiumion im Vergleich zum Carboxylat zurückgeführt. Auch der Abstand der Ionen vom Polymerrückgrat kann einen Einfluss auf die Koordinationsfähigkeit der Funktionale haben. Auf diesen Gedanken aufbauend wurden Polymere mit geringerem Abstand der Funktionale vom *Backbone* (AMEEP-Polymere) charakterisiert.

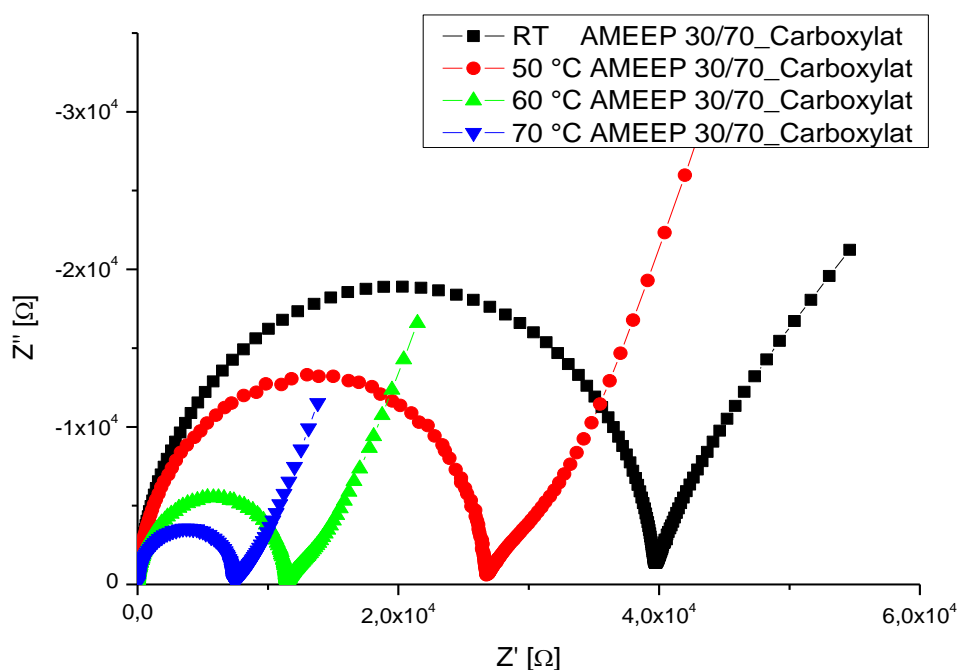


#### 4.5.5. EIS der AMEEP-Polymere

Der Membranbildungsprozess für die AMEEP-Polymere entspricht dem der UMEEP-Polymere. Die Polymere werden dazu in Methanol aufgenommen und per *solvent-casting* in die Membranform überführt. Die EIS-Messungen werden bei identischen Bedingungen und mit einer angestrebten Probendicke von ca. 1 mm durchgeführt.

##### AMEEP 30/70:

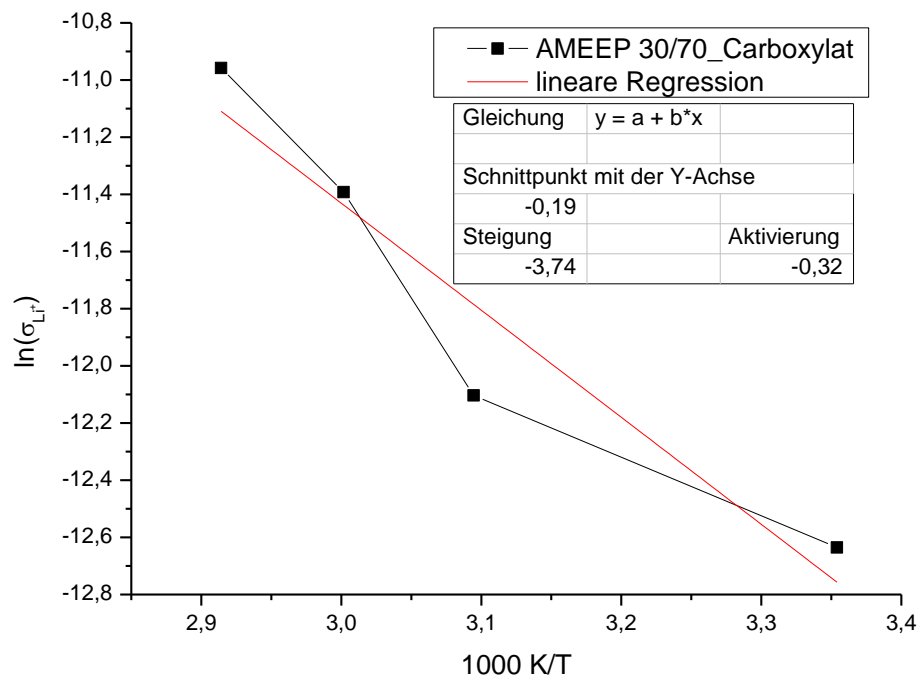
Die propenoxymodifizierten Polymere mit einem Anteil von 30 % funktionellen Gruppen, weisen eine hochviskose, elastische Konsistenz und eine charakteristische braungelbe Farbe auf. In **Abbildung 92** und **Abbildung 94** sind die NYQUIST-Plots der EIS-Messungen für das carboxylat- und sulfonatfunktionalisierte Polymer dargestellt. In den **Tabelle 34** und **Tabelle 35** sind die zugehörigen Ergebnisse der Auswertung der Spektren anhand des beschriebenen Ersatzschaltbildes aufgeführt.



**Abbildung 92:** Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran bestehend aus AMEEP 30/70\_Carboxylat. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei RT (schwarz), 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70°C (blau).

**Tabelle 34:** Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand  $R_{EI}$  und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{Li^+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus AMEEP 30/70\_Carboxylat.

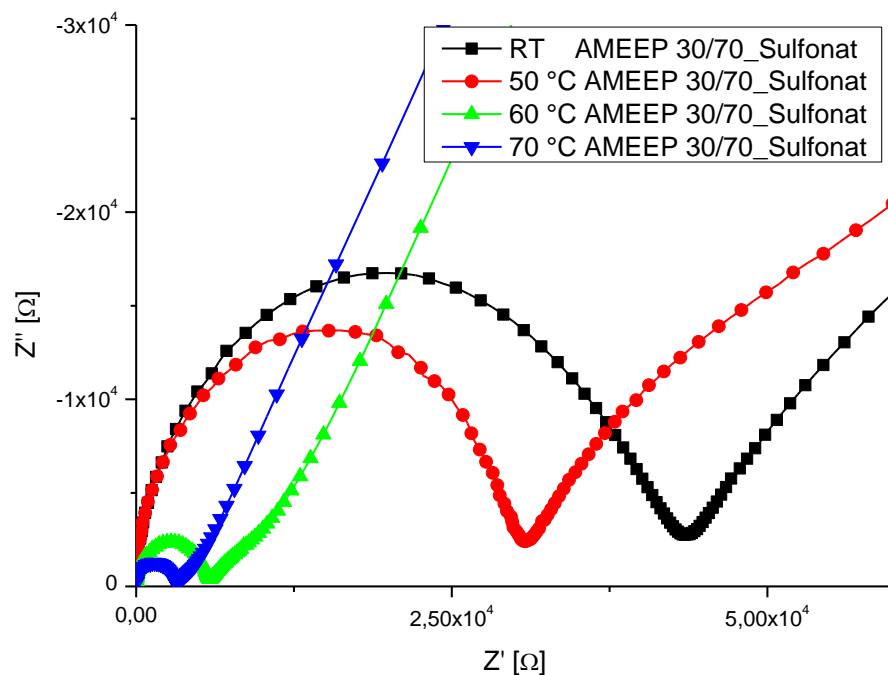
Element		RT	50 °C	60°C	70 °C
$R_{EI}$	/Ω	39118	26368	11234	7282
$\sigma_{Li^+}$	/Scm <sup>-1</sup>	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
$CPE_{HFP}$	$Y_{HFP}$ /F	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$
	$n_{HFP}$	0,68	0,52	0,45	0,45
	$C_{HFP}$ /F	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$
$CPE_{BP}$	$Y_{BP}$ /F	$2,4 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$
	$n_{BP}$	0,98	0,99	0,99	0,99
	$C_{BP}$ /F	$1,87 \cdot 10^{-10}$	$1,91 \cdot 10^{-10}$	$1,52 \cdot 10^{-10}$	$1,62 \cdot 10^{-10}$
$CPE_{BE}$	$Y_{BE}$ /F	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$
	$n_{BE}$	0,81	0,80	0,80	0,97



**Abbildung 93:** ARRHENIUS-Plot für das System aus UMEEP 30/70\_Carboxylat. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine approximierte Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von  $E_A$  (UMEEP 30/70\_Carboxylat) = 0,32 eV.

In der in **Abbildung 93** dargestellten ARRHENIUS-Auftragung, kann eine sprunghafte Zunahme der Leitfähigkeit zwischen 50 °C und 60 °C nachgewiesen werden. Da das Polymer weit oberhalb der Glasübergangstemperatur vermessen wurde, kann die Krümmung des ARRHENIUS-Plots mit einem erheblichen Erweichen der Probe begründet werden. Durch den Druck, den die Feder in den verwendeten SwageLok<sup>®</sup>-Zellen aufbaut, wird die erweichte Probe verformt und die Schichtdicke nimmt ab.

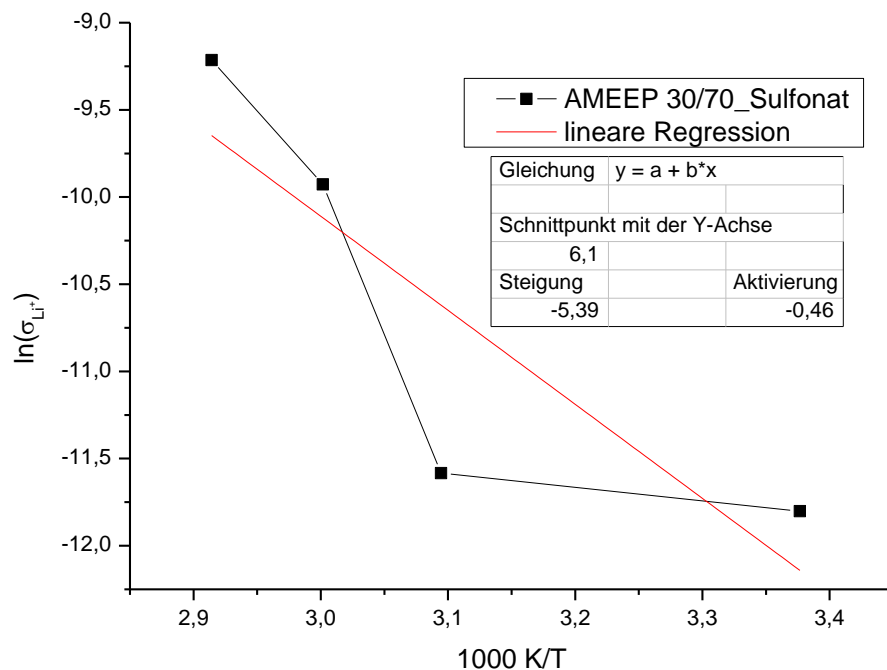
Dieses Erweichen des Polymers kann auch für das sulfonatfunktionalisierte Polymer beobachtet und die starke Krümmung des ARRHENIUS-Plots aus **Abbildung 95** mit der Abnahme der Probendicke erklärt werden.



**Abbildung 94:** Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran, bestehend aus AMEEP 30/70\_Sulfonat. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei RT (schwarz), 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70°C (blau).

**Tabelle 35:** Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für die verschiedenen Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand  $R_{EI}$  und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{Li^+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus AMEEP 30/70\_Sulfonat.

Element		RT	50 °C	60 °C	70 °C
$R_{EI}$	/Ω	34000	27300	5220	2560
$\sigma_{Li^+}$	/Scm <sup>-1</sup>	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
$CPE_{HFP}$	$Y_{HFP}$ /F	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
	$n_{HFP}$	0,21	0,36	0,34	0,18
	$C_{HFP}$ /F	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
$CPE_{BP}$	$Y_{BP}$ /F	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$8,6 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$
	$n_{BP}$	0,97	0,98	0,95	0,95
	$C_{BP}$ /F	$7,4 \cdot 10^{-11}$	$7,0 \cdot 10^{-11}$	$8,5 \cdot 10^{-11}$	$8,8 \cdot 10^{-11}$
$CPE_{BE}$	$Y_{BE}$ /F	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
	$n_{BE}$	0,63	0,51	0,87	0,65



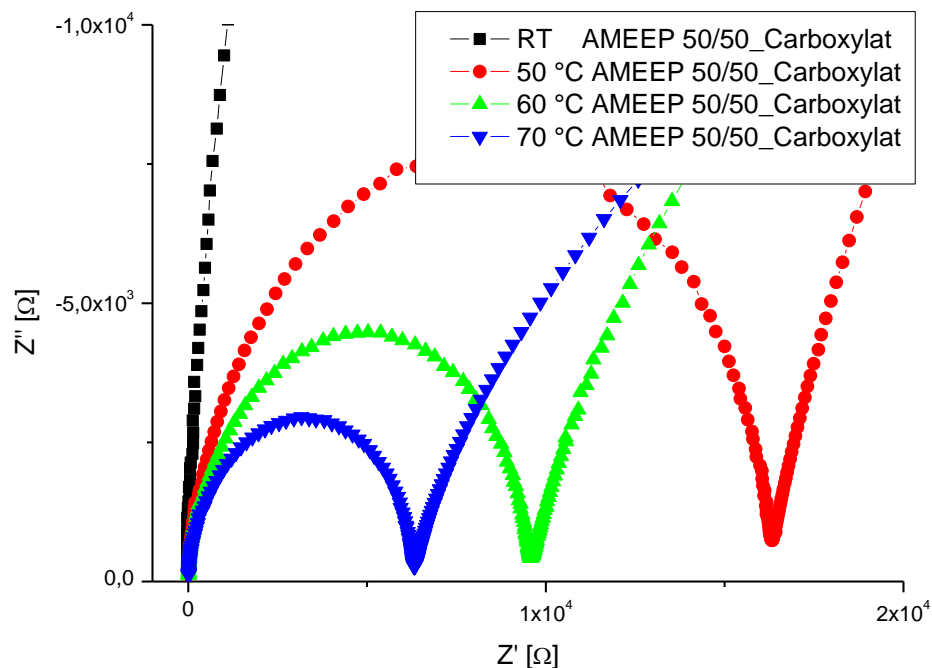
**Abbildung 95:** ARRHENIUS-Plot für das System aus UMEEP 30/70\_Sulfonat. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine approximierte Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von  $E_A$  (UMEEP 30/70\_Sulfonat) = 0,46 eV.

Der Vergleich der ARRHENIUS-Plots zeigt, dass die Erweichung der Polymere beim sulfonatfunktionalisierten Polymer stärker ausgeprägt ist, als für das carboxylatfunktionalisierte Polymer. Grundsätzlich ist, wie zu erwarten war, eine Zunahme der Leitfähigkeit der Proben mit zunehmender Temperatur zu beobachten. Die Leitfähigkeiten der beiden Polymere sind unterhalb von 60 °C nahezu identisch, während die Leitfähigkeit des sulfonatfunktionalisierten Polymers bei 60 °C und 70 °C aufgrund der stärkeren Abnahme der Probendicke über der des carboxylatfunktionalisierten Proben liegt.

Beide Polymere zeigen jedoch keine ausreichend hohe Leitfähigkeit bei Raumtemperatur für den Einsatz in einer Batterie und weisen auch kaum mechanische Stabilität auf.

#### AMEEP 50/50:

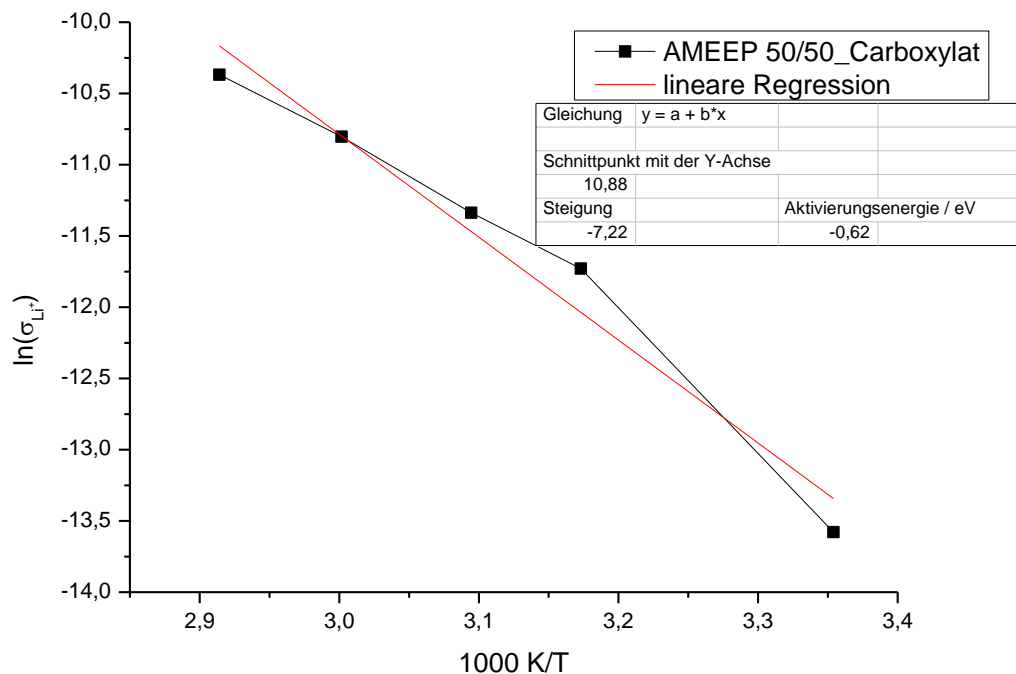
Die Polymere mit 50 % Funktional wurden analog der vorigen Polymere mittels EI-Spektroskopie untersucht. In **Abbildung 96** sind die NYQUIST-Plots der Messungen des carboxylatfunktionalisierten Polymers aufgeführt. Die mit Hilfe des Ersatzschaltbildes ermittelten zugehörigen Parameter sind in **Tabelle 36** dargestellt.



**Abbildung 96:** Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran, bestehend aus AMEEP 50/50\_Carboxylat. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei RT (schwarz), 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70°C (blau).

**Tabelle 36:** Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand  $R_{EI}$  und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{Li^+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus AMEEP 50/50\_Carboxylat.

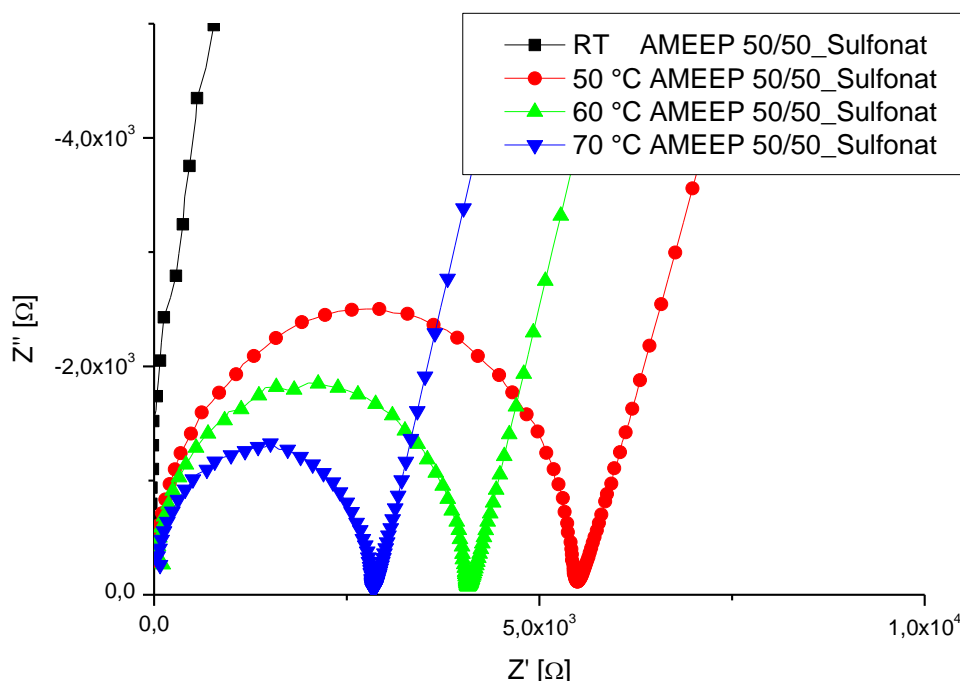
Element		RT	50 °C	60 °C	70 °C
$R_{EI}$	/Ω	151000	16019	9390	6080
$\sigma_{Li^+}$	/Scm <sup>-1</sup>	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,03 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$
$CPE_{HFP}$	$Y_{HFP}$ /F	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
	$n_{HFP}$	0,58	0,73	0,71	0,60
	$C_{HFP}$ /F	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
$CPE_{BP}$	$Y_{BP}$ /F	$9,9 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
	$n_{BP}$	0,99	0,97	0,97	0,98
	$C_{BP}$ /F	$9,1 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$
$CPE_{BE}$	$Y_{BE}$ /F	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$
	$n_{BE}$	0,65	3,4	3,6	3,2



**Abbildung 97:** ARRHENIUS-Plot für das System aus UMEEP 50/50\_Carboxylat. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine approximierte Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von  $E_A$  (UMEEP 50/50\_Carboxylat) = 0,62 eV.

Die Membran des carboxylatfunktionalisierten Polymers ist spröde und die Messungen zeigen, dass insbesondere bei Raumtemperatur keine ausreichende Leitfähigkeit erreicht werden kann. Es kann jedoch eine Aktivierungsenergie von  $E_A$  (AMEEP 50/50\_Carboxylat) = 0,62 eV ermittelt werden.

Die EI-Spektren des sulfonatfunktionalisierten Polymers (AMEEP 50/50\_Sulfonat) sind in **Abbildung 98**, die zugehörigen Parameter in **Tabelle 37** aufgeführt.

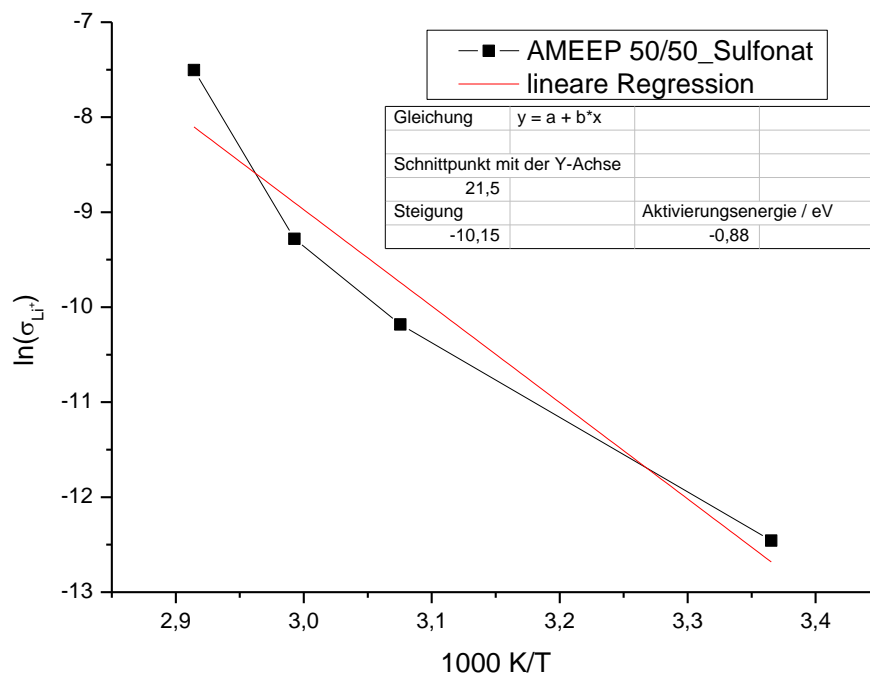


**Abbildung 98:** Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran, bestehend aus AMEEP 50/50\_Sulfonat. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei RT (schwarz), 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70°C (blau).

Für Polymer AMEEP 50/50\_Sulfonat konnte zwar die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur von  $10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  nicht erreicht werden, jedoch zeigt die Probe eine erhebliche Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur. Der zugehörige ARRHENIUS-Plot ist in **Abbildung 99** dargestellt. Es kann eine Aktivierungsenergie von  $E_A$  (AMEEP 50/50\_Sulfonat) = 0,88 eV ermittelt werden. Auffällig ist, dass bei diesem Polymer die Auswertung für das  $\text{CPE}_{\text{HFP}}$  ein Verhalten nahe dem eines idealen Kondensators aufweist. Dies spricht dafür, dass trotz der breiten Molmassenverteilung des Polymers eine hohe Einheitlichkeit in der Beweglichkeit der verschiedenen Polymerketten vorliegt. Da die generierte Polymermembran eine vergleichsweise hohe Transparenz aufweist, kann davon ausgegangen werden, dass ein homogener Elektrolyt vorliegt. Dies könnte auch darauf zurückgeführt werden, dass hier ein Verhältnis eins zu drei von Lithiumionen zu Ethersauerstoffatomen vorliegt und zusätzlich eine Koordination über das Schwefelatom des angebundenen Funktionals möglich wäre. Somit könnte eine für die Lithiumionen bevorzugte Koordination über mehrere Angriffspunkte ähnlich der eines Chelatliganden erfolgen. Dies würde für eine homogene Verteilung der Ionen im Material sorgen und zum idealen Kondensatorverhalten im Bereich der Hochfrequenzpolarisation beitragen.

**Tabelle 37:** Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand  $R_{EI}$  und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{Li^+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus AMEEP 50/50\_Sulfonat.

Element		RT	50 °C	60 °C	70 °C
$R_{EI}$	/Ω	48857	5399	4035	2827
$\sigma_{Li^+}$	/Scm <sup>-1</sup>	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$
<b>CPE<sub>HFP</sub></b>	$Y_{HFP}$ /F	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$
	$n_{HFP}$	1,0	0,80	0,87	0,94
	$C_{HFP}$ /F	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$
<b>CPE<sub>BP</sub></b>	$Y_{BP}$ /F	$7,6 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$
	$n_{BP}$	0,99	0,98	0,97	0,97
	$C_{BP}$ /F	$6,4 \cdot 10^{-11}$	$8,2 \cdot 10^{-11}$	$8,5 \cdot 10^{-11}$	$8,7 \cdot 10^{-11}$
<b>CPE<sub>BE</sub></b>	$Y_{BE}$ /F	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
	$n_{BE}$	0,64	0,45	0,70	0,75



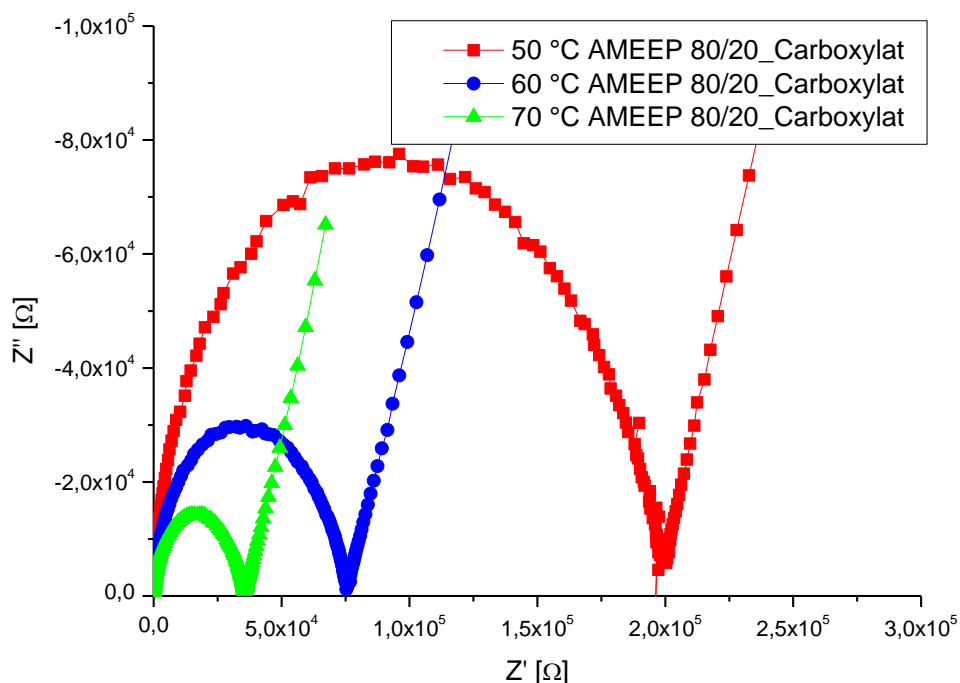
**Abbildung 99:** ARRHENIUS-Plot für das System aus AMEEP 50/50\_Sulfonat. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine approximierte Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von  $E_A$  (AMEEP 50/50\_Sulfonat) = 0,88 eV.



Bei Betrachtung des ARRHENIUS-Plots ist erkennbar, dass dieser eine deutliche Krümmung aufweist, die eigentlich für ein Polymer, das weit oberhalb seiner Glasübergangstemperatur vermessen wird, nicht auftreten dürfte. Daher ist die berechnete Aktivierungsenergie lediglich als Approximation zu bewerten. Die Krümmung des ARRHENIUS-Plots lässt Rückschlüsse auf ein Erweichen der Probe mit steigender Temperatur zu. Da dies eine Erhöhung der Kettenbeweglichkeit mit sich bringt, verändert sich die Zeitskala auf der die Kettenrelaxation stattfindet und führt so zu einer Abweichung vom idealen ARRHENIUS-Verhalten. Die Probe scheint nach dem Ausbau optisch unverändert zu sein. Aus diesem Grund wird angenommen, dass die Begründung für die Erhöhung der Lithiumionenleitfähigkeit intrinsischer Natur des Polymers ist und nicht in der Abnahme der Probendicke gefunden werden kann. Das Verhalten der Probe ist im Frequenzbereich der Hochfrequenzpolarisation nahe dem eines idealen Kondensators. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Ionenbewegung weniger stark an die Kettenbewegung gebunden ist als bei den übrigen Polymeren. Es konnte für die Probe auch kein Phasenübergang im beschriebenen Temperaturbereich nachgewiesen werden. Die Abweichung vom idealen ARRHENIUS-Verhalten kann nur mit einem von der Kettenbewegung unabhängigen Effekt begründet werden.

#### AMEEP 80/20:

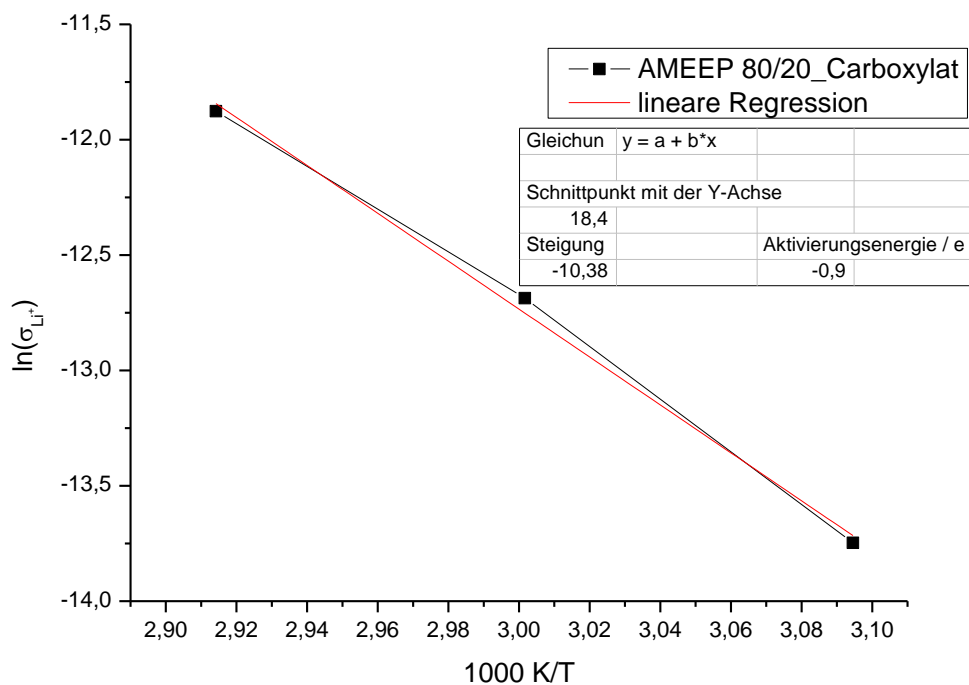
Abschließend wurde das carboxylatfunktionalisierte AMEEP-Polymer mit der höchsten Konzentration an funktionellen Einheiten vermessen. Hierbei konnte bei Raumtemperatur keine messbare Leitfähigkeit des Materials nachgewiesen werden.



**Abbildung 100:** Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran, bestehend aus AMEEP 80/20\_Carboxylat. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70°C (blau). Die Messung bei RT entfällt, da keine ausreichend große Leitfähigkeit erreicht wird, um eine vollständige Messung zu ermöglichen.

**Tabelle 38:** Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für die verschiedenen Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand  $R_{EI}$  und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{Li^+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus AMEEP 80/20\_Carboxylat.

Element		50 °C	60 °C	70 °C
$R_{EI}$	/ $\Omega$	178370	61767	27474
$\sigma_{Li^+}$	/ $S\text{cm}^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$
$CPE_{HFP}$	$Y_{HFP} / F$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$
	$n_{HFP}$	0,21	0,13	0,09
	$C_{HFP} / F$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$
$CPE_{BP}$	$Y_{BP} / F$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$2,7 \cdot 10^{-10}$
	$n_{BP}$	0,95	0,96	0,96
	$C_{BP} / F$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$
$CPE_{BE}$	$Y_{BE} / F$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
	$n_{BE}$	0,83	0,81	0,77



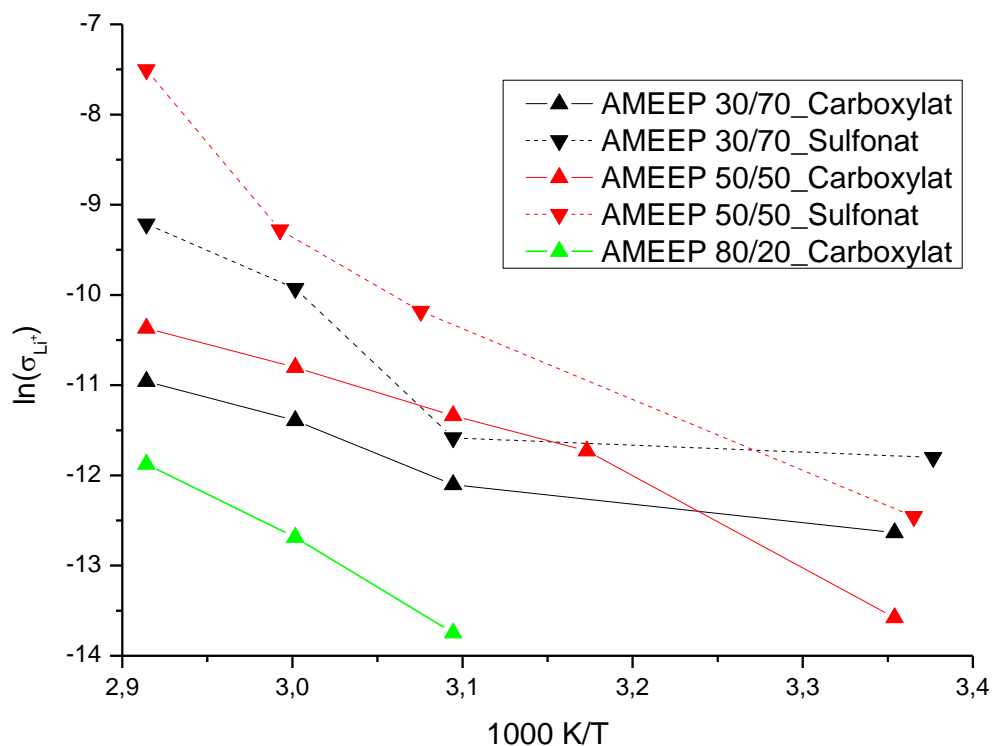
**Abbildung 101:** ARRHENIUS-Plot für das System aus AMEEP 80/20\_Carboxylat. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von  $E_A$  (AMEEP 80/20\_Carboxylat) = 0,90 eV.

Das Material zeigt bei 70 °C eine geringe Leitfähigkeit in der Größenordnung  $10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  und eine vergleichsweise hohe Aktivierungsenergie von  $E_A$  (AMEEP 80/20\_Carboxylat) = 0,9 eV. Es ist daher nicht als Polymerelektrolyt für den Einsatz in Batterien geeignet.

### Zusammenfassung EIS der AMEEP-Polymere

Der Vergleich der EI-Spektren der einzelnen Polymere ließ erkennen, dass eine zu hohe Konzentration an ionischen Gruppen negative Auswirkungen auf die Ionenleitung und mechanischen Eigenschaften der generierten Membranen nahm. Für den Einsatz in Batterien war von den propenoxymodifizierten Polymeren vor allem das AMEEP 50/50\_Sulfonat vielversprechend. Es zeichnete sich durch eine relativ hohe Leitfähigkeit von  $0,6 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  und eine hohe Homogenität und Formstabilität auch bei erhöhten Temperaturen aus und ließ sich sowohl mittels *solvent-casting* als auch Heißpressen verarbeiten.

Abschließend wurden anhand der Auftragung der ARRHENIUS-Plots aus **Abbildung 102** die verschiedenen AMEEP-Polymere miteinander verglichen.



**Abbildung 102:** Vergleich der ARRHENIUS-Plots der AMEEP-Polymere. Aufgeführt sind die Polymere mit 30 % (schwarz), 50 % (rot) und 80 % (grün) Propenoxyeinheiten.

Der Vergleich der ARRHENIUS-Plots verdeutlicht, dass bei den AMEEP-Polymeren die sulfonatfunktionalisierten Polymere eine bessere Performance zeigen als die carboxylatfunktionalisierten Polymere. Insbesondere beim Vergleich der Polymere mit 30 % und 50 % Propenoxyeinheiten ist festzustellen, dass mit Zunahme der funktionellen Gruppen eine Zunahme der Formstabilität bei erhöhten Temperaturen einhergeht. Während die ARRHENIUS-Plots der Polymere mit 30 % funktionellen Gruppen eine starke Krümmung

---

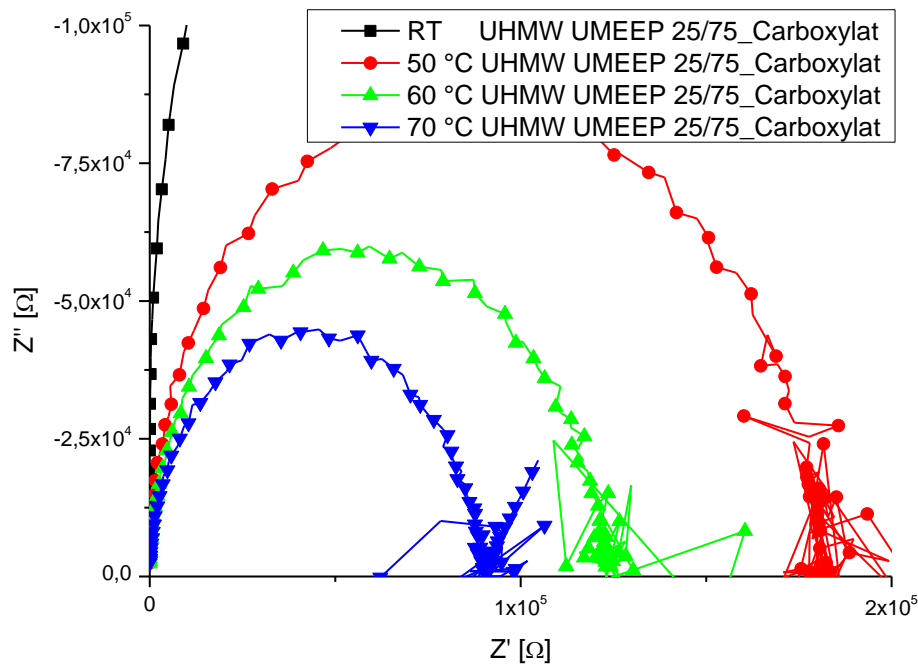
aufweisen, ist die Krümmung bei den Polymeren mit 50 % funktionelle Gruppen weitaus geringer ausgeprägt. Für das AMEEP 50/50\_Sulfonat-Polymer können Hinweise gefunden werden, dass die Ionenleitung im Polymer weniger stark an die Kettenbeweglichkeit gekoppelt ist als bislang angenommen.

Abschließend wurde für die AMEEP-Polymere nachgewiesen, dass die Aktivierungsenergien der carboxylatfunktionalisierten Polymere tendenziell niedriger ist als die der sulfonatfunktionalisierten Polymere.

#### 4.5.6. Einfluss der Kettenlänge auf die Ionenleitfähigkeit und Stabilität gegenüber elementarem Lithium

Um den Einfluss der Kettenlänge auf die Ionenleitfähigkeit in den hergestellten Polyphosphazenelektrolyten zu analysieren, wurde ein Polymer mit gleicher Zusammensetzung wie das UMEEP 25/75\_Carboxylat aber mit höherer Molmasse über die thermische Polymerisation des HCP hergestellt und ebenfalls mittels EIS untersucht.

Bereits beim Membranbildungsprozess fiel auf, dass das Polymer nur sehr schwer löslich war. Die Membran war nach dem *solvent-casting* brüchig und wies Fehlstellen auf. Erst nach mehrmaligem behandeln mit Lösungsmittel konnte eine messbare Membran hergestellt. Analog zu den vorigen Proben wurden bei verschiedenen Temperaturen EI-Spektren aufgenommen werden. Diese sind als NYQUIST-Plots in **Abbildung 103** abgebildet. Die zugehörigen Elektrolytwiderstände und daraus resultierende Lithiumionenleitfähigkeiten sind in **Tabelle 39** aufgeführt.



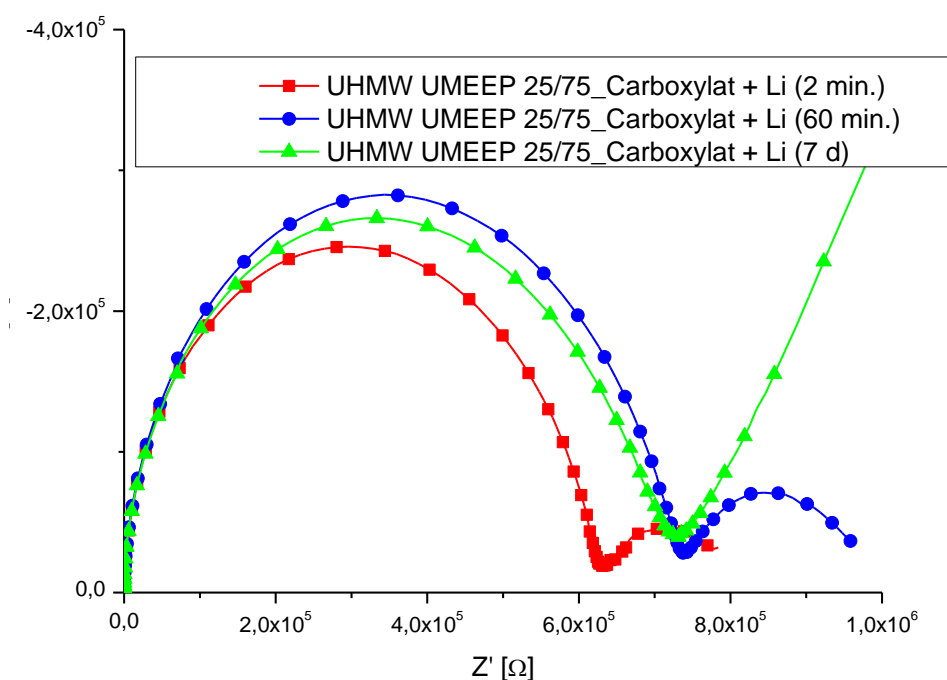
**Abbildung 103:** Darstellung der NYQUIST-Plots des UHMW UMEEP 25/75\_Carboxylat. Im Niederfrequenzbereich ist bei den Messungen keine saubere Diagonale für die blockierenden Elektroden nachweisbar. Dies ist auf die unzureichende Homogenität der Membran zurückzuführen. Die Auswertung der Spektren erfolgt durch Approximation der Breite der Halbkreise und Errechnung des zugehörigen Elektrolytwiderstands.

**Tabelle 39:** Approximation der Elektrolytwiderstände  $R_{EI}$  anhand der breite der Halbkreise. Die Interpretation der übrigen Parameter ist nicht aufgeführt, da diese für dieses Material nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden können.

Element	RT	50 °C	60 °C	70 °C
$R_{EI}$ /Ω	755000	171310	117030	86400
$\sigma_{Li^+}$ /Scm <sup>-1</sup>	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$

Die Auswertung der EI-Spektren zeigte, dass die Leitfähigkeit des ultrahochmolekularen Polymers circa zwei Größenordnungen unterhalb des vergleichbaren Polymers mit geringerer mittlerer Molmasse lag. Dies war auf die schlechte Verarbeitbarkeit des Materials zurückzuführen, das weder durch *solvent-casting* noch durch Heißpressen in eine stabile, homogene Membran überführt werden konnte.

Die größeren Kettenmoleküle weisen eine höhere Massenträgheit auf. Da die Ionenleitung in Polymeren auch durch die Kettenbeweglichkeit bestimmt wird, führt die Erhöhung der Molmasse zu deren Verschlechterung. Die ultrahochmolekularen Polymere werden aufgrund der komplexeren Synthese, der unzureichenden Löslichkeit und Verarbeitbarkeit und der niedrigeren Ionenleitfähigkeit als nicht geeignet für den Einsatz als Elektrolyt eingestuft. Dennoch wurden anhand dieser Probe erste Stabilitätstests gegenüber elementarem Lithium durchgeführt. In **Abbildung 104** sind die NYQUIST-Plots der Messung des UHMW UMEEP 25/75\_Carboxylat gegen eine Lithium- und eine Stahlelektrode dargestellt. Die Messungen zeigen, dass schon nach zweiminütigem Kontakt mit der Elektrode eine Reaktion zu einem *solid-electrolyte-interface* (SEI) stattfindet. Erkennbar ist dies anhand des zweiten stark deformierten Halbkreises im Niederfrequenzbereich des Spektrums, der einer chemischen Reaktion an der Grenzfläche zwischen Elektrolyten und Lithiumelektrode zugeordnet wird. Die Reaktion ist nach 7 Tagen beendet, und nach dieser Zeit zeigt die Messung der Zelle wieder den erwarteten Verlauf. Es muss somit eine Konditionierung der Membran durchgeführt werden. Für die Anwendung in der Batterie muss noch die Stabilität gegenüber anderen Elektrodenmaterialien nachgewiesen werden.



**Abbildung 104:** Darstellung der NYQUIST-Plots der Messung des oben beschriebenen Elektrode-Lithium-Elektrolyt-Elektrode Aufbaus bei Raumtemperatur. Aufgetragen ist die Messung der Probe zwei Minuten nach Kontakt zwischen Elektrolyten und Lithiummetall (rot), nach 60 Minuten (rot) und nach 7 Tagen (grün).

---

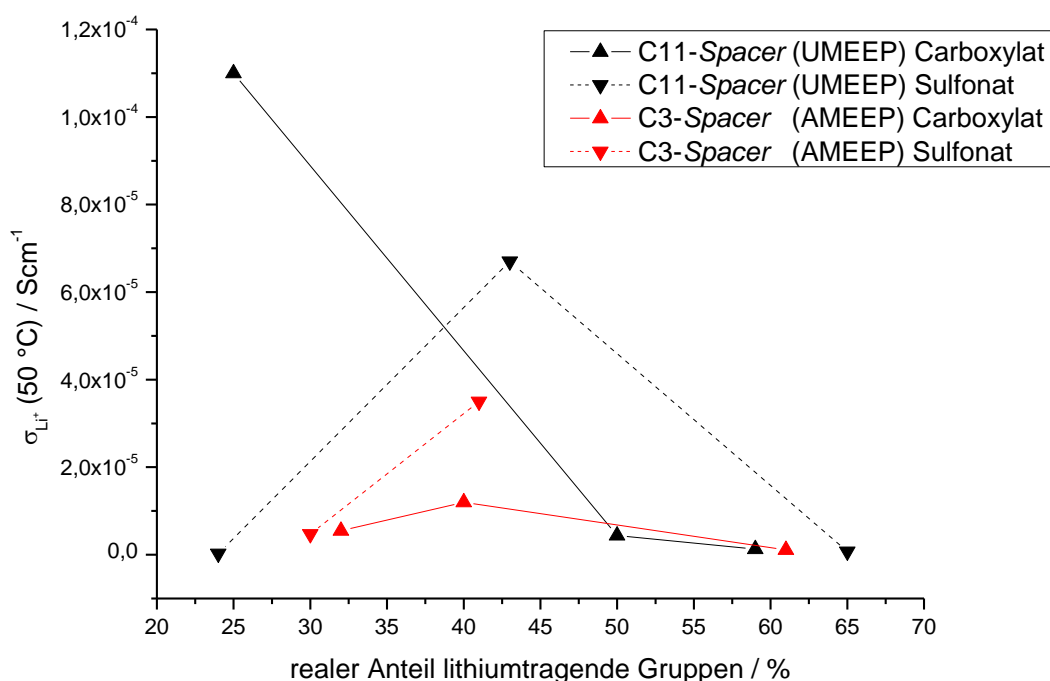
#### 4.5.7. Zusammenfassung zur Auswertung der EI-Spektren

Der Vergleich der verschiedenen Polymerelektrolyte soll hier anhand der zugrundeliegenden Konzepte gezogen werden.

Unter dem ersten Polymerkonzept war hier das System der oligoethertragenden Polyphosphazenhomopolymere am Beispiel des MEEP zu verstehen. Für dieses System aus Polymer (MEEP) und Leitsalz (LiTFSI) konnte eine Lithiumionenleitfähigkeit von  $\sigma(\text{Li}^+; \text{LiTFSI}/\text{MEEP}) = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  und eine Aktivierungsenergie von  $E_A(\text{LiTFSI}/\text{MEEP}) = 0,72 \text{ eV}$  ermittelt werden. Die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur war dementsprechend nicht ausreichend für den Einsatz in einer Batterie und die Aktivierungsenergie war mehr als doppelt so hoch wie für andere lithiumleitende Materialien. Dies konnte auf den Aufbau eines Potentials während der Ionenbewegung zurückgeführt werden und limitierte somit die Lade-/Entladeprozesse. Das Material verhielt sich bei Temperaturen weit unterhalb von  $0^\circ\text{C}$  wie ein hochviskoses Fluid und verfügte über keinerlei mechanische Stabilität. Beim Einsatz als Bauteil in Batterien bot dieses Polymer daher keine mechanische Barriere für das Lithiumdendritwachstum.

Das zweite Polymerkonzept stellten die Polyphosphazencopolymere mit zwei funktionellen Gruppen dar. Hierbei wurde die zweite funktionelle Einheit bereits bei der Synthese des Polymers am Polymerrückgrat verankert. Dieses Konzept konnte anhand der hier LiTFSI-MEEP genannten Polymere erprobt werden. Zum Einsatz als zweites Funktional neben den Oligoethereinheiten wurde hier auf ein Sulfondiimin zurückgegriffen, das sehr ähnlich dem Leitsalz LiTFSI konzipiert wurde. Die aus den Polymeren mit 65 % Anteil dieser Einheiten hergestellten Membranen zeichneten sich durch Transparenz, einfache Herstellung mittels *solvent-casting* oder Heißpressen und durch eine hohe mechanische Stabilität aus. Allerdings konnten bei Temperaturen über  $100^\circ\text{C}$  kein Verlust der Formstabilität beobachtet werden. So wäre eine Anwendung dieser Materialien in Hochtemperaturbatterien denkbar, da sie eine hohe thermische Stabilität aufwiesen. Das zweite synthetisierte Polymer mit einem Anteil von 45 % Sulfondiimineinheiten konnte dagegen nicht in eine homogene Membran überführt werden.

Als letztes Konzept wurden Polyphosphazencopolymere gewählt, die mittels Postfunktionalisierungen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen ausgestattet wurden. Hierzu konnten verschiedene Abstände der funktionellen Gruppen vom Polymerrückgrat realisiert und deren Einfluss auf die Ionenleitung untersucht. In **Abbildung 105** ist die Lithiumionenleitfähigkeit der Polymere bei  $50^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit von der Art des Gegenions und dem realen Anteil der gebundenen Ionen in Relation zu den Oligoethereinheiten dargestellt. Es zeigte sich, dass für alle Polymere, außer für die carboxylatfunktionalisierten UMEEP-Polymere, ein Maximum der Lithiumionenleitfähigkeit bei einem Verhältnis von Oligoethereinheiten zu ionischen Gruppen von nahezu eins zu eins erreicht werden konnte. Sowohl die ionischen Gruppen als auch die Oligoethereinheiten leisteten demnach einen Beitrag zur Lithiumionenleitung. Um für jedes Polymer das maximale Potential auszuschöpfen, musste, da das UMEEP 25/75\_Carboxylat Polymer die höchste Lithiumionenleitfähigkeit aufwies, das ideale Verhältnis der Gruppen zueinander gefunden werden.



**Abbildung 105:** Darstellung der Abhängigkeit der Lithiumionenleitfähigkeit bei 50 °C von der Art des Gegenions und Anzahl der ionischen Gruppen insgesamt. In schwarz sind die Polymere mit 11 Kohlenstoffatome langem *Spacer* (UMEEP-Polymere) und in rot die Polymere mit 3 Kohlenstoffatome langem *Spacer* (AMEEP) aufgetragen. Es wurde sich für die Lithiumionenleitfähigkeiten bei 50 °C entschieden da erst bei dieser Temperatur für alle synthetisierten Polymere Werte ermittelt werden konnten.

Beim Überschreiten des idealen Verhältnisses schränkte das Versprüden des Materials die Lithiumionen vermutlich mehr in ihrer Beweglichkeit ein, als dass die erhöhte Anzahl der Lithiumionen positiv zur Lithiumionenleitfähigkeit beitragen konnte. Beim UMEEP 25/75\_Carboxylat-Polymer wurde somit ein Kompromiss aus mechanischer Stabilität, Kettenflexibilität und Anzahl an Lithiumionen im System gefunden. Dieses Polymer zeigte eine Lithiumionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur von  $\sigma(\text{Li}^+; \text{UMEEP } 25/75\_ \text{Carboxylat}) = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  mit einer Aktivierungsenergie von  $E_A(\text{UMEEP } 25/75\_ \text{Carboxylat}) = 0,32 \text{ eV}$  und wurde daher als höchst aussichtsreiches Material für den Einsatz als Polymerelektrolyt eingestuft.

Daneben konnten Polymere mit zwar geringerer Leitfähigkeit aber mit vielversprechenden mechanischen und thermischen Eigenschaften hergestellt werden. Insbesondere der Vergleich der Aktivierungsenergien zeigte, dass die sulfonatfunktionalisierten Polymere tendenziell eine höhere Aktivierungsenergie, als die carboxylatfunktionalisierten Polymere aufwiesen. Möglicherweise wurde die Elektronenwolke des Sulfonatanions aufgrund des höheren Grades an Delokalisation im Vergleich zum Carboxylatanion durch die Ionenbewegung deformiert und nahm so einen Teil der Energie der Ionen auf. Beim Erhöhen der Temperatur nahm die Energie der Elektronen zu und damit deren Vermögen zur Aufnahme von kinetischer Energie ab, was zu einer erhöhten Temperaturabhängigkeit der Ionenleitung führte.

Das Konzept der Postfunktionalisierung der Polymere mittels Click-Chemie ist als extrem vielversprechend für die Generierung von Polysalzen auf Polyphosphazenenbasis einzustufen.



---

## 5. Zusammenfassung

---

Im Rahmen dieser Dissertation wurden verschiedene Aspekte der polyphosphazenenbasierten Polymerelektrolyte untersucht, verstanden und angewendet.

Zunächst konnte anhand verschiedener Untersuchungen die thermische, ringöffnende Polymerisation des cyclischen Trimers Hexachlorcyclotriphosphazenen HCP beleuchtet werden. Hierzu wurde zunächst ein Polymerisationsaufbau, bestehend aus Heizblock mit Temperatursteuerung, Borosilikatglasampullen, Quarzglasrührkern und Magnetprüher, mit Viskositätsüberwachung entwickelt. Unter Verwendung dieses Aufbaus konnten Rahmenbedingungen für die Herstellung des Präkursorpolymers Polydichlorphosphazenen PDCP geschaffen werden. Durch Variation verschiedener Parameter war es möglich, ein reproduzierbares Polymerisationsverfahren zur Synthese von PDCP zu entwickeln und einen Vergleich zwischen einer Synthese mit und ohne Katalysator durchzuführen. Es konnte gezeigt werden, dass unter diesen Voraussetzungen zur Herstellung des PDCP sowohl Polymere mit Molmassen größer  $10^6 \text{ g mol}^{-1}$  als auch Polymere mit Molmassen um ca.  $10^5 \text{ g mol}^{-1}$  synthetisiert werden können. Dabei kristallisierte sich heraus, dass die katalytische Polymerisation besser zu reproduzieren ist und die Produkte mit geringerer Molmasse favorisierende Eigenschaften im Hinblick auf das spätere Einsatzgebiet zeigen. Daher wurde die katalytisch, thermische, ringöffnende Polymerisation von HCP als zugrundeliegendes Verfahren für weitere Synthesen ausgewählt.

Danach wurden verschiedene Konzepte zur Substitution der Chloratome des Präkursors PDCP untersucht. Neben einer Syntheseroute zur Generierung monosubstituierter Polyphosphazenen konnte auch ein Verfahren zur Herstellung disubstituierter Polyphosphazene etabliert werden. Im Anschluss wurden verschiedene angedachte Methoden geprüft, lithiumtragende Gruppen in die synthetisierten Polymere einzubringen. Hierzu wurden, neben der Synthese eines komplexen lithiumionentragenden Substituenten und dem Anbinden dieses Substituenten an das Polymer, auch Ansätze verfolgt durch Postfunktionalisierungsreaktionen lithiumionentragende Gruppen in die Systeme einzuführen. Eines der Konzepte zur Postfunktionalisierung stellte die Sulfonierung am Aromaten dar, die aufgrund von Abbaureaktionen als ungeeignet für die gewünschte Anwendung eingestuft wurde. Durch das Anbringen von Doppelbindungen als funktionelle Einheiten konnte dagegen ein Syntheseprotokoll etabliert werden, das unter Verwendung von kommerziell erhältlichen Substanzen angewendet werden kann und schonend für die molekulare Struktur der Polyphosphazene ist. Mit diesem Verfahren ist es möglich, Polymere mit Doppelbindungen zu Polymeren mit kovalent gebundenen anionischen Einheiten umzusetzen. Um nun den Einfluss einer Variation der Konzentration an Lithiumionen im Polymer untersuchen zu können, wurden Polymere mit unterschiedlicher Anzahl an Doppelbindungen generiert und anschließend modifiziert. Durch Variation der Länge des doppelbindungstragenden Substituenten konnte des Weiteren der Einfluss des Abstands der anionischen Einheit vom Polymerrückgrat auf die Eigenschaften der Polymere untersucht werden.

Die Umsetzung der Doppelbindungen zu anionischen Gruppen erfolgte mittels Thiol-Ene-Click-Reaktion. Mit Hilfe dieses Reaktionstyps gelang es, zwei verschiedene Säuren an die Polymere anzubringen und Polyelektrolyte auf der Basis von Polyphosphazenen zu generieren. Das entwickelte Konzept zur Postfunktionalisierung der Polymere zeichnete sich durch seine einfache Handhabung und Unempfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen aus. Es war so

---

möglich Systeme zu generieren, anhand derer der Einfluss der Art des Anions, des Abstands des Anions vom *Backbone* und der Einfluss der Konzentrationen der Anionen auf die Lithiumionenleitfähigkeit der Polymerelektrolyte untersucht werden konnte. Hierzu wurden Polymere hergestellt, die mit Lithiumcarboxylat- und Lithiumsulfonatgruppen ausgestattet wurden.

Im letzten Teil der Arbeit wurden die synthetisierten Polymere in stabile Elektrolytmembranen überführt und mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht. Zur Beurteilung der Lithiumionenleitfähigkeit wurde ein Modell entwickelt, das eine Interpretation der EI-Spektren anhand von molekulardynamischen Prozessen bei der Ionenleitung in Polymeren zulässt. Mit Hilfe dieses Modells war es möglich, die Lithiumionenleitfähigkeit der Polymere anhand des Elektrolytwiderstands der Membranen zu ermitteln. Abschließend wurden anhand von temperaturabhängigen Messungen der EI-Spektren ARRHENIUS-Plots generiert, die dazu genutzt wurden, um die Aktivierungsenergien der Ionenleitung für die verschiedenen Polymere zu bestimmen. So konnten verschiedene Effekte, die Einfluss auf die Ionenleitung in den Polymerelektrolyten nehmen, aufgedeckt werden.

Festgestellt wurde, dass für den kürzeren *Spacer* der Einsatz von Sulfonationen zu präferieren war, während für den längeren *Spacer* das Carboxylation zu favorisierenden Eigenschaften führte. Die Erklärung dafür war in der Härte des Ions zu finden. Das Sulfonation wies einen höheren Grad an Delokalisation der Elektronen im Vergleich zum Carboxylation auf, was vermutlich zu einer schwächeren Koordination der Lithiumionen an den verankerten Ionen führte. Durch die Nähe zum Rückgrat, konnten die Stickstoffatome als zusätzliche Koordinationsstelle fungieren und so die Leitung entlang der Polymerketten begünstigen. Die Carboxylatgruppen dagegen verursachten eine stärkere Bindung der Lithiumionen an die lokalen Energieminima an der Kette und schränkten so durch zusätzliche Koordination durch Stickstoffatome die Lithiumionen in ihrer Beweglichkeit ein. Dies legte die Vermutung nahe, dass bei geringem Abstand der Ionen vom Polymerrückgrat eine Koordination über die Stickstoffatome möglich ist.

Bei den Polymeren, die einen längeren *Spacer* tragen, war die Leitfähigkeit der Ionen dagegen höher, wenn Carboxylationen als Gegenionen zu den Lithiumionen verwendet wurden. Mit dem höheren Abstand der kovalent gebundenen Ionen zum Polymerrückgrat entfiel bei Polymeren mit längerem *Spacer* die zusätzliche Koordination durch den *Backbone*. Die Lithiumionen waren weniger stark gebunden und konnten leichter durch das Material fließen, gelenkt durch die Energieminima entlang der Polymerketten. Verwendete man stattdessen die weniger koordinierenden Sulfonatgruppen, wurden die Ionen weniger stark an die Polymerketten gebunden und behinderten sich so durch diffuse Bewegungen gegenseitig.

Diese Theorien konnten durch den Vergleich der Aktivierungsenergien des Leitungsprozess untereinander bestätigt werden. Die Aktivierungsenergie des Leitungsphänomens veränderte sich meist durch die Wahl des Funktionalis und nicht mit der Länge des *Spacers*. Deutlich wurde dies dadurch, dass die carboxylatfunktionalisierten Polymere eine einheitlich geringere Aktivierungsenergie als die sulfonatfunktionalisierten Polymere aufwiesen. Die Ionenleitung in den carboxylatfunktionalisierten Polymeren unterlag einem geringeren Temperatureinfluss als in den sulfonatfunktionalisierten Polymeren und bestätigte die Annahme, dass die Brown'sche Molekularbewegung in den sulfonatfunktionalisierten Polymeren einen größeren Beitrag zur Ionenleitung leistete, als in den carboxylatfunktionalisierten Polymeren.

Neben den gewonnenen Erkenntnissen über den Einfluss verschiedener Parameter auf die Lithiumionenleitung in polyphosphazenenbasierten Polymerelektrolyten, konnte ein Polymer synthetisiert werden, das als Festkörperelektrolyt in Lithiumionenbatterien eingesetzt werden könnte. Das carboxylatfunktionalisierte Polymer mit 11 Kohlenstoffatomen langem *Spacer* (UMEEP 25/75\_Carboxylat) zeigte neben einer geringen Aktivierungsenergie für den Ionenleitungsprozess von  $E_A$  (UMEEP 25/75\_Carboxylat) = 0,32 eV auch eine Lithiumionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur von  $\sigma_{Li^+}$  (UMEEP 25/75\_Carboxylat; RT) =  $4,8 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ . Die Zugabe von Leitsalz, wie es für die konventionellen Polymerelektrolytsysteme verwendet wird, verringerte sogar die Ionenleitfähigkeit des Polymers, und dementsprechend konnte auf das Leitsalz verzichtet werden. Dieses Systems diene dazu nachzuvollziehen, dass die Erhöhung der Molmasse der Polymere einen negativen Effekt auf die Verarbeitbarkeit der Polymere und damit auch auf die Lithiumionenleitfähigkeit des Materials nimmt.

Anhand dieser Arbeit konnten essentielle Erkenntnisse für die Entwicklung von neuartigen polyphosphazenenbasierten Polymerelektrolyten gewonnen werden. Die chemische Stabilität der Polymere gegenüber den Elektroden müsste für den Einsatz in Lithiumionenbatterien jedoch überprüft, ihre Lithiumtransferzahl bestimmt und ihre Langzeitstabilität verifiziert werden. Das größte Potential für diese Polymersysteme liegt hingegen in der theoretischen Übertragbarkeit auf Systeme, die zur Leitung anderer Ionen geeignet sein sollen. Somit könnten diese Polymere auch in Batteriesysteme ohne Lithiumionen eingesetzt werden. Hierbei steht die Verwendung in erdalkalimetallbasierten Systemen oder Batterien auf Basis von Natriumionen im Vordergrund. Während die rein oligoetherfunktionalisierten Polyphosphazene durch die „kronenetherähnliche“ Koordination von Lithiumionen limitiert sind, ist die Anbindung der Kationen an kovalent gebundene Anionen unabhängig von deren Gestalt. Es könnten somit auf Basis des hier vorgestellten Konzepts auch polyphosphazenenbasierte Polymerelektrolyte hergestellt werden, die die Leitung zweiwertiger oder größerer Ionen als Lithium begünstigen. Diese Arbeit legt den Grundstein für die Weiterentwicklung der hier vorgestellten Konzepte. Mit Hilfe der ausgearbeiteten Polymersysteme ist es machbar, Anwendungen außerhalb des Einsatzes in Lithiumionenbatterien, zum Beispiel in neuartigen Energiespeichermedien, zu finden. Das Verfahren zeigt eine hohe Variabilität zur Modifikation der Polyphosphazenenbasispolymere und ermöglicht, Polyphosphazene für bestimmte Anwendungen maßzuschneidern, ohne eine neue Synthesestrategie für das Grundpolymer entwickeln zu müssen. Es kann der Eingriff in die extrem empfindliche Synthese der Ausgangspolymere vermieden werden, und durch die Toleranz der Thiol-Ene-Click-Reaktion für viele verschiedene Substrate kann dieses System als Plattform für weitere Funktionale genutzt werden.

Unabhängig von der Kationenleitung ist das Konzept der Modifikation von Polymeren durch nachträgliches Anbinden von funktionellen Einheiten durch Click-Reaktionen derart vielfältig, dass auch kationische, zwitterionische oder auch gänzlich neu funktionalisierte Polymere generiert werden können. Diese Arbeit eröffnet, für die ohnehin sehr vielfältig einsetzbare Polymerklasse der Polyphosphazene, weitere Möglichkeiten zur Generierung von Funktionspolymeren und kann so dazu beitragen, die bisher oftmals als Laborkuriosität abgeschriebene Polymerklasse auf den Weg zur kommerziellen Anwendbarkeit zu bringen.



## 6. Experimenteller Teil

### 6.1. Liste der verwendeten Chemikalien

**Tabelle 40:** Aufstellung der verwendeten Chemikalien mit Angaben über Hersteller und, soweit angegeben, der Reinheit bzw. Konzentration.

Substanz	Abkürzung	Hersteller	Reinheit / Konzentration
Hexachlorcyclotriphosphazen	HCP	Fisher	98 %
Aluminiumtrichlorid	AlCl <sub>3</sub>	VWR	
Diethylenglykolmonomethylether	MEEOH	VWR	
Phenol	PhOH	Fisher	99 %
10-Undecen-1-ol	UndOH	Aldrich	
2-Propen-1-ol	AA	Sigma	
3-Mercaptopropionsäure	MPS	Sigma	> 99 %
Natrium-3-mercapto-1-propansulfonat	NAMPS	Sigma	
Natriumhydrid	NaH	Sigma	60 % in Mineralöl
Azobis(isobutyronitril)	AIBN	Fluka	
Tetrahydrofuran	THF	VWR	99,9 %
Dimethylsulfoxid	DMSO	Sigma	99,9 %
Methanol	MeOH	Fisher	
<i>n</i> -Hexan		Fisher	
Lithiumhydroxid	LiOH	VWR	98 %
Lithiumbromid	LiBr	Sigma	
<i>n</i> -Butyllithium	<i>n</i> -BuLi	ACROS-Organics	1,6 M
Triethylamin	TEA	ACROS-Organics	99,7 %
Trifluormethansulfonamid		TCI	
4-Methoxybenzolsulfonylchlorid		Sigma	
Natriummethanolat		Sigma	

---

## 6.2. Chemische Synthesen

### 6.2.1. Vorbehandlung der verwendeten Chemikalien

Das Hexachlorcyclotriphosphazen (HCP) wird zunächst aus *n*-Hexan umkristallisiert, mittels Sublimation gereinigt und in einer *Glovebox Workstation* (MBraun, UniLab-System) bis zur Verwendung unter Stickstoffatmosphäre gelagert. Für die Sublimation wird in einer Submille ca. 20 g HCP vorgelegt, die Submille bis zu einem Vakuum von mindestens  $10^{-2}$  mbar evakuiert, dann verschlossen und die Vakuumsublimation bei 80 °C durchgeführt. Das HCP liegt nach der Aufreinigung als bis zu 1 cm große tafelförmige, transparente Kristalle vor.

Das Aluminiumtrichlorid ( $\text{AlCl}_3$ ) wird durch Vakuumsublimation bei 120 °C aufgereinigt und ebenfalls in einer *Glovebox Workstation* (MBraun, UniLab-System) aufbewahrt. Es kann hierbei als fahlgelber feinpulvriger Feststoff erhalten werden.

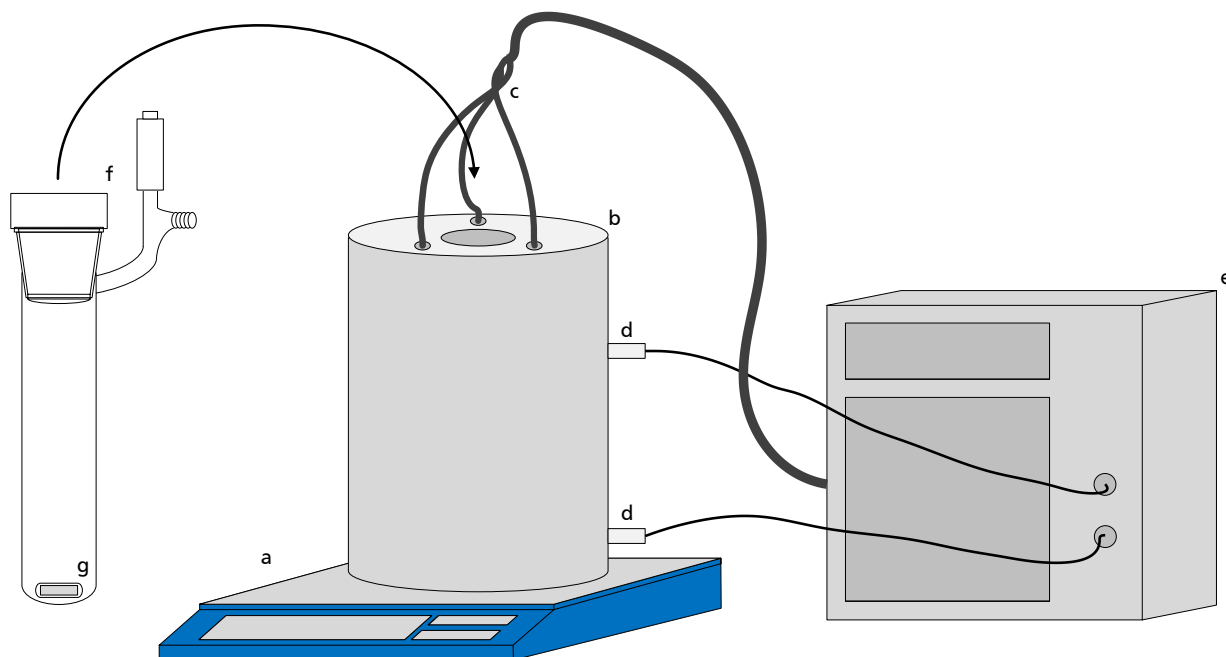
Das als Lösungsmittel nach der Polymerisationsprozedur verwendete Tetrahydrofuran (THF) wird zunächst mit *n*-Butyllithium unter Zusatz von 1,1-Diphenylethen als Indikator getrocknet, durch Kondensation gereinigt und in einer *Glovebox Workstation* (MBraun, UniLab-System) unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

Das zur Vorbehandlung des Natriumhydrid verwendete Tetrahydrofuran (THF) wird über Natrium und Benzophenon getrocknet, destilliert und über 4 Å Molsieb gelagert.

Alle bei Raumtemperatur flüssigen Alkohole werden mit frisch ausgeheiztem 4 Å Molsieb über Nacht getrocknet und anschließend drei Mal mittels *freeze-pump-thaw*-Verfahren entgast.

Das Phenol wird vor der Verwendung mehrere Tage im Vakuumexsikator über Calciumchlorid getrocknet.

## 6.2.2. Polymerisation von Hexachlorcyclotriphosphazen

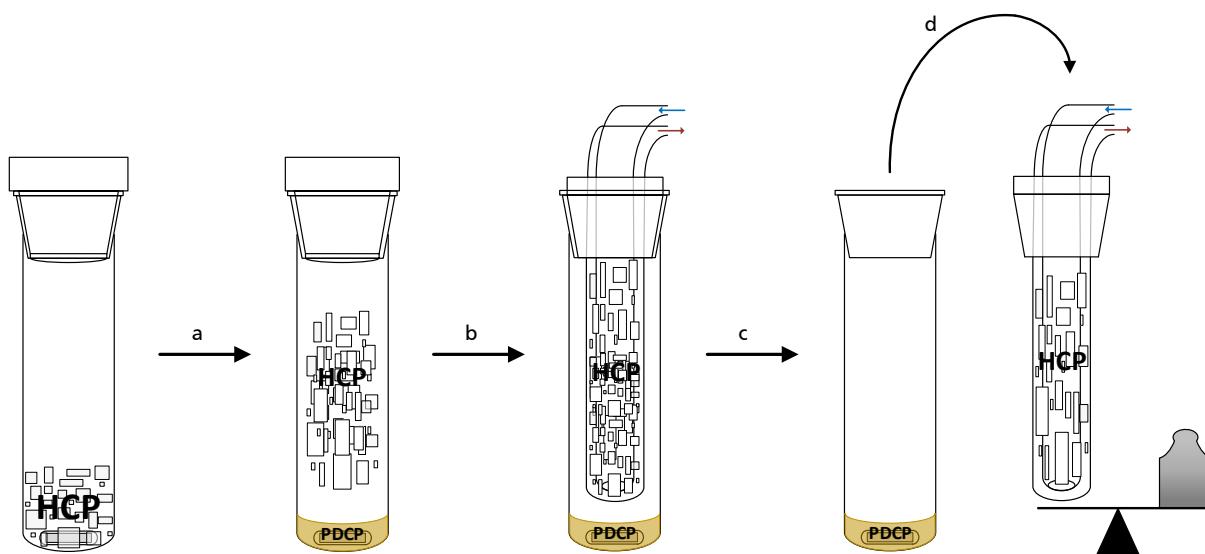


**Abbildung 106:** Darstellung der zur Polymerisation des HCP verwendeten Apparatur. Der Aufbau besteht aus Magnetrührer mit Viskositätsüberwachung (a; IKA; RET control-visc), Aluminiumheizblock (b; Maßanfertigung) mit Temperatursteuerung (c; 3 Heizpatronen: Horst GmbH und d; Pt100 Temperaturfühler: Horst GmbH, e; Temperatursteuerung: Julabo LC4), Borosilikatglasampulle mit RotaFlo®-Teflonventil (f; Maßanfertigung) und Glasrührkern (g; Maßanfertigung; seltene Erden Rührkern in Quarzglas eingefasst).

Zur Polymerisation wird die in **Abbildung 106** dargestellte Apparatur, bestehend aus Magnetrührer mit Viskositätsüberwachung (IKA; RET control-visc), Aluminiumheizblock (Maßanfertigung; Heizpatronen und Temperaturfühler: Horst GmbH) mit Temperatursteuerung (Julabo LC4), Borosilikatglasampullen (Maßanfertigung) und Glasrührkern (Maßanfertigung; seltene Erden Rührkern in Quarzglas), verwendet.

Hierzu wird in eine zuvor gründlich ausgeheizte Ampulle mit Quarzglas magnetrührkern die gewünschte Menge HCP (typischerweise 5 g) und 1 wt-% Katalysator in einer *Glovebox Workstation* (MBraun, UniLab-System) eingefüllt und luftdicht verschlossen. Soll Ultrahochmolekulares Polydichlorophosphazen PDPCP hergestellt werden, entfällt die Zugabe des Katalysators.

Anschließend wird die Ampulle an einer Schlenklinie bis zu einem Vakuum von  $< 10^{-1}$  mbar evakuiert und in den Heizblock gestellt. Die katalytische Polymerisation erfolgt bei 240 °C unter stetigem Rühren und unter Verwendung der Viskositätsüberwachung. Die Polymerisationszeit liegt bei ca. zwei Stunden, wobei die Polymerisation erst dann abgebrochen wird, wenn eine erhebliche Zunahme der Viskosität der Reaktionsmischung festgestellt wird. Im Fall der Polymerisation ohne Katalysatorzusatz liegt die Polymerisationstemperatur bei 250 °C, die Reaktionszeit bei 6 bis 18 Stunden und die Reaktionskontrolle erfolgt allein anhand der Viskositätsüberwachung.



**Abbildung 107:** Schematische Darstellung des Verfahrens zur Synthese von PDCP aus HCP. Zunächst erfolgt die Polymerisation des HCP (a), nach Aufsetzen eines tarierten Kühlfingers (b) wird das überschüssige HCP aus dem Polymer entfernt (c). Durch Wiegen des Kühlfingers kann der Umsatz der Polymerisation bestimmt werden (d).

Die Polymerisation wird durch Entfernen der Ampulle aus dem Heizblock und Abkühlen der Reaktionsmischung abgebrochen. Anschließend wird die Ampulle vorsichtig mit Argon geflutet und der Stopfen gegen einen maßgefertigten, tarierten Kühlfinger ersetzt. Nach erneutem Evakuieren wird das nicht umgesetzte HCP vorsichtig mit einem Heizluftföhn erhitzt und so an den Kühlfinger sublimiert. Dieser wird anschließend im Argongegenstrom entfernt und gegen einen Glasstopfen ausgetauscht. Durch Gegenwiegen des Kühlfingers kann die Menge an PDCP in der Ampulle und daraus der Umsatz ermittelt werden. Nach erneutem Überführen der Ampulle in eine *Glovebox* wird die Reaktionsmischung in getrocknetem und überkondensierten THF gelöst und anschließend für die Synthese der Polyorganophosphazene verwendet.

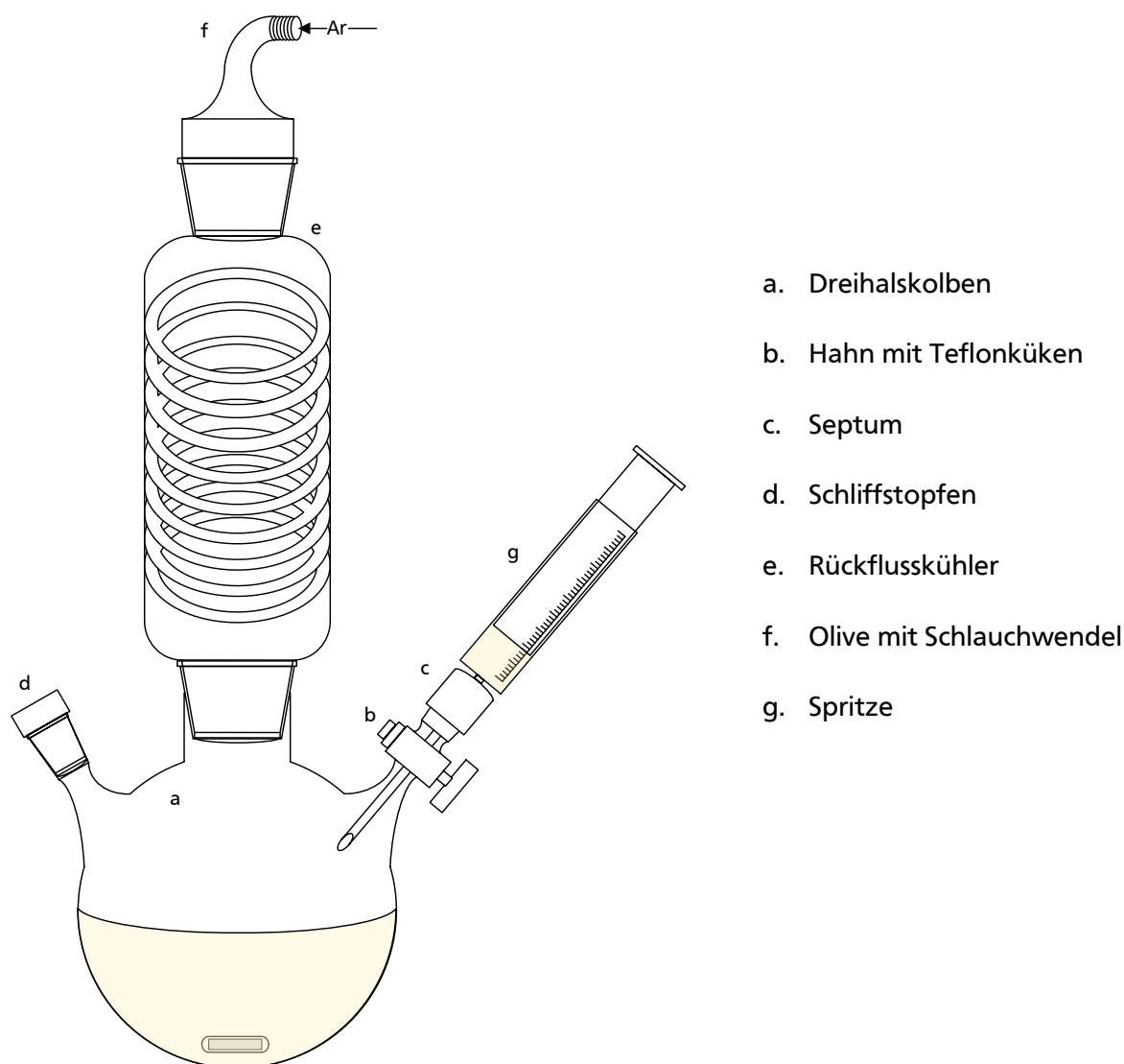
Die Ausbeuten der Synthesen variieren stark, je nach Qualität des Glases und Zeitpunkt des Abbruchs (genauerer siehe Abschnitt 4.1). Die aufgeführten Ausbeuten sind somit als Richtwerte zu sehen:

Ausbeute (ohne Katalysator): maximal 40 %

Ausbeute (mit Katalysator): ca. 90 %



### 6.2.3. Umsetzung des PDCP zu Polyorganophosphazenen



**Abbildung 108:** Versuchsaufbau für die Umsetzung des PDCP zu Polyorganophosphazenen, bestehend aus speziell angefertigtem Dreihalskolben (a) mit Hahn (b), Septum (c), Schliffstopfen (d), Rückflusskühler (e) und Olive zur Einleitung des Schutzgases (f).

Für die Generierung von monosubstituierten Polyphosphazenen wird ein Äquivalent (bezogen auf die Chloratome am PDCP) einer Natriumalkoholatlösung hergestellt.

Hierzu wird 1 Äq. Natriumhydrid in einer ausgeheizten Apparatur (**Abbildung 108**), bestehend aus Zweihalschlenkkolben mit zusätzlichem abtrennbaren Septenaufsatz, Rückflusskühler und Rührkern vorgelegt. Anschließend wird die Apparatur verschlossen, das Natriumhydrid durch dreimaliges Waschen mit getrocknetem THF vom Mineralöl befreit und mit ca. 20 mL trockenem THF versetzt. Unter starkem Rühren und Kühlen im Eisbad wird zu der Natriumhydridsuspension 1,2 Äq. vorgetrockneter Alkohol portionsweise hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung über Nacht aber mindestens mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die vorbereitete PDCP in THF-Lösung vorsichtig zugegeben. Hierbei ist auf die Hitzentwicklung zu achten und bei zu starkem Erwärmen die Zugabe zu verlangsamen. Mit der Zugabe des Polymerprecursors ist ein sofortiges Ausfallen

---

eines weißen Feststoffs zu beobachten. Hierbei handelt es sich um das während der Substitution entstandene Natriumchlorid. Die Reaktionsmischung wird mindestens über Nacht bei 80 °C refluxiert.

Soll ein multisubstituiertes Polyorganophosphazen generiert werden, wird die gewünschte Menge, bezogen auf die Chloräquivalente des PDCP des ersten Alkoholats, analog hergestellt und parallel in einem Schlenkkolben die Alkoholatlösung des zweiten Alkoholats vorbereitet. Die Reaktion des ersten Alkoholats erfolgt ebenfalls über Nacht, woraufhin das zweite Alkoholat zur Reaktionsmischung gegeben wird. Üblicherweise entsteht nach der Zugabe des ersten Alkoholats eine trübe meist gelblich gefärbte hochviskose Lösung und erst durch Zugabe des zweiten Alkoholats die weiter oben beschriebene weiße Suspension. Die Umsetzung mit dem zweiten Alkoholat erfolgt ebenfalls mindestens über Nacht.

Nachdem die Reaktion beendet ist, werden die Polymere gereinigt. Bei den Polymeren mit Phenolsubstituenten wird eine mehrmalige Fällung des Polymers aus THF durchgeführt. Hierzu wird das Polymer zunächst in Wasser gefällt, anschließend in THF gelöst und erneut in Wasser gefällt. Die letzte Fällung erfolgt aus THF in Methanol.

Die mit Methoxyethoxyethanol umgesetzten Polymere werden über mehrere Tage gegen Wasser dialysiert. Die Reaktionsmischung in einen Dialyseschlauch (MWCO: 20 kDa, Roth Cellu-Trans) überführt und unter regelmäßigem Wechseln des Dialysemediums gegen destilliertes Wasser dialysiert, bis eine Leitfähigkeitsmessung des Wassers einen Wert von ca. 20 nScm<sup>-1</sup> anzeigt. Hierbei entsteht eine milchig weiße Polymeremulsion im Dialyseschlauch. Nach der Dialyse wird der Inhalt des Dialyseschlauchs an einer Gefriertrocknungsanlage (Christ, Alpha 1-2 LDplus) getrocknet. Die Polymere werden in Form von braunen bis gelblichen Gelen erhalten. Die Zusammensetzungen der Ansätze sind in **Tabelle 41** aufgeführt.

**Tabelle 41:** Zusammensetzung der Reaktionsansätze für die Umsetzungen von PDCP zu Polyorganophosphazenen.

Polymer	m (PDCP) /g	1. Subst.	m (NaH 1. Subst.) / g	m (1. Subst.) /g	2. Subst.	m (NaH 2. Subst.) / g	m (2. Subst.) /g
<b>MEEP</b>	4,7	MEEOH	4,5	14,4	-	-	-
<b>PhOP</b>	4,8	PhOH	4,2	10,5	-	-	-
<b>PhO-MEEP</b>	4,3	PhOH	1,9	0,7	MEEOH	2,1	7,8
	4,2		3,7	1,5		2,2	8,8
<b>PhO-TFEP</b>	3,8	PhOH	3,4	1,3	TFE	1,3	2,2
<b>LiTFSI-MEEP</b>	2,5	4-HNTFS	0,8	7,5	MEEOH	0,8	2,50
	2,5		0,5	5,0		1,1	3,40
<b>UMEEP</b>	6,7	UndOH	1,6	7,4	MEEOH	4,9	15,5
	5,0		2,4	10,9		2,4	7,5
	5,0		3,4	15,3		1,5	4,6
<b>AMEEP</b>	5,0	AA	1,5	2,2	MEEOH	3,4	10,8
	5,0		2,4	3,7		2,4	7,7
	5,0		3,4	5,2		1,5	4,6

#### 6.2.4. Sulfonierung von phenoxyhaltigen Polyorganophosphazenen

Zur Sulfonierung der Polymere werden 0,5 g des Polymers in einen Kolben mit 98 %iger Schwefelsäure gegeben und erhitzt. Die Zusammensetzungen und Reaktionsbedingungen der Ansätze sind in **Tabelle 42** aufgeführt. Die Aufreinigung der Produkte erfolgt durch Verdünnen des Reaktionsgemischs mit Wasser und anschließender Dialyse (MWCO 20 kDa; Roth Cellu-Trans) gegen LiOH in Wasser.

**Tabelle 42:** Zusammensetzungen und Temperaturen der für die Sulfonierungen der Phenoxy-substituierten Polyphosphazene.

Ansatz	m (Polymer) / g	V (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; konz) / mL	T / °C	t / min	Ausbeute / g
PhOP	1,05	25	100	30	0,74
PhO-MEEP 25/75	1,05	25	70	30	0,52
	1,0	25	100	30	0,40
PhO-MEEP 50/50	1,0	25	70	60	0,42
PhO-TFEP 50/50	2,0	50	70	90	1,40

#### 6.2.5. Umsetzung der Polymere mittels Thiol-Ene-Click Reaktion

Für die Umsetzung mit 3-Mercaptopropionsäure (MPS) werden die umzusetzenden Polymere zunächst in einem mit Septum verschlossenen Schlenkkolben in 20 mL trockenem THF gelöst und mit AIBN und 3-Mercaptopropionsäure versetzt. Nach dreimaligem Entgasen mittels *freeze-pump-thaw* Methode wird die Reaktionsmischung im Argongegenstrom für mindestens 48 h Stunden auf 50 °C erhitzt.

Soll eine Umsetzung mit Natrium-3-mercapto-1-propansulfonat (NAMPS) erfolgen, wird an Stelle des reinen THF eine 50:50 Mischung aus getrocknetem THF und getrocknetem DMSO verwendet.

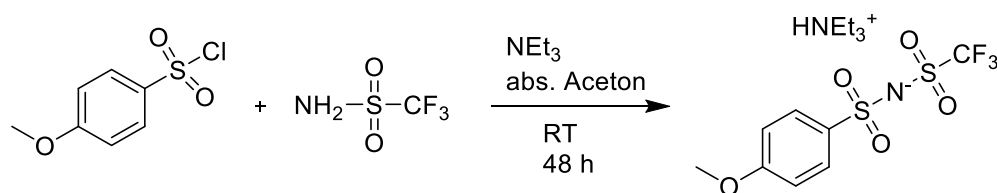
Nach Beendigung der Reaktion wird der Inhalt abgekühlt und in einen Dialyseschlauch (MWCO 20 kDa; Roth Cellu-Trans) überführt. Die Mischung wird gegen eine wässrige Lithiumhydroxidlösung dialysiert. Hierzu wird dem Dialysemedium ein 1,5-facher Überschuss, bezogen auf die Säureäquivalente an Lithiumhydroxid, zugesetzt. Nach Rühren über Nacht wird das Dialysemedium gegen Wasser getauscht und so lange Lithiumhydroxid zugegeben, bis der pH-Wert des Mediums bei ca. 8 liegt. Wurde NAMPS zur Modifikation verwendet, wird stattdessen ein 1,5-facher Überschuss an Lithiumbromid zugesetzt und das Dialysemedium mehrmals erneuert. Nach Trocknen des Schlauchinhaltes mittels Gefriertrocknung (Christ; Alpha 1-2 LDplus) können die Polymere als beige bis weiße Feststoffe erhalten werden. Liegt nach der Trocknung ein orangenes Gel vor, ist dieses in Wasser unter Lithiumhydroxidzugabe zu dispergieren, bis ein pH-Wert von ca. 8 erreicht wird. Anschließend wird die Mischung erneut gefriergetrocknet und das Polymer als beiger bis weißer Feststoff erhalten. Die Zusammensetzungen der Ansätze sind **Tabelle 43** zu entnehmen.

**Tabelle 43:** Aufstellung der Zusammensetzung der Ansätze der Thiol-Ene-Click-Reaktionen.

Polymer	m (Polymer) / mg	m (AIBN) / mg	m (MPS) / mg	m (NAMPS) / mg	Umsatz
<b>UMEEP 25/75</b>					
Carboxylat	3130	156	382	-	99 %
Sulfonat	700	50	-	206	94 %
<b>UMEEP 45/55</b>					
Carboxylat	500	52	400	-	99 %
Sulfonat	500	50	-	600	85 %
<b>UMEEP 55/45</b>					
Carboxylat	1010	80	500	-	90 %
Sulfonat	1030	80	-	500	99 %
<b>AMEEP 30/70</b>					
Carboxylat	500	50	1200	-	96 %
Sulfonat	280	50	-	138	90 %
<b>AMEEP 50/50</b>					
Carboxylat	500	50	1200	-	77 %
Sulfonat	543	50	-	300	78 %
<b>AMEEP 80/20</b>					
Carboxylat	810	50	303	-	74 %
Sulfonat	900	50	-	700	Zersetzung

## 6.2.6. Synthese des 4-hydroxy-N-[(trifluoromethyl)sulfonyl]-Benzolsulfonamid Natriumsalzes (4-HNTFS)

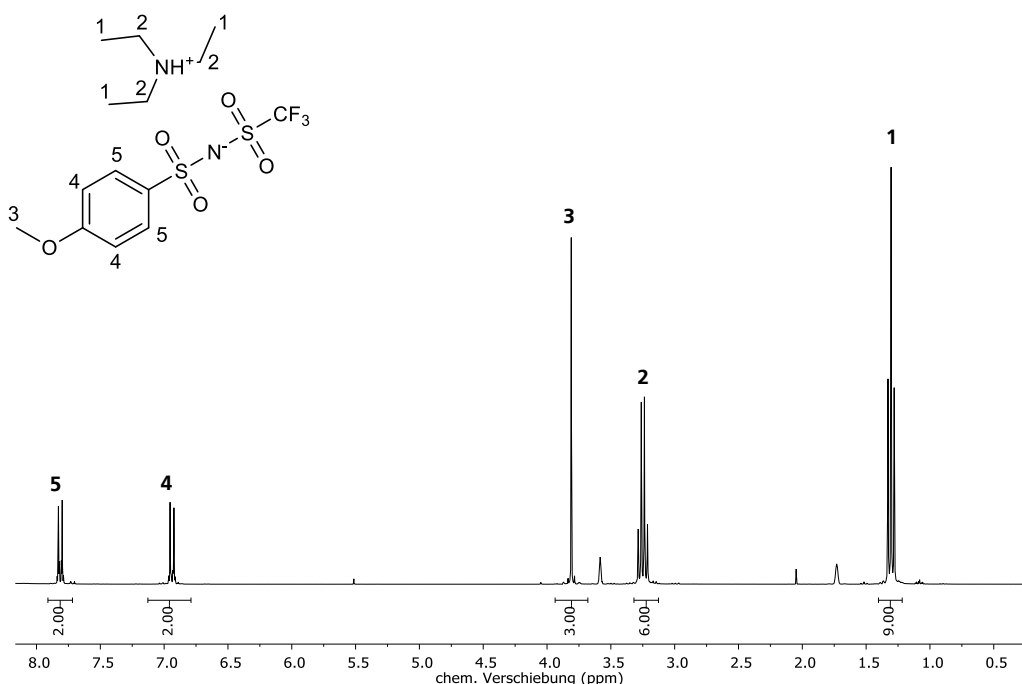
Die Synthese des 4-HNTFS besteht aus 2 Stufen, die im Folgenden dargestellt werden.



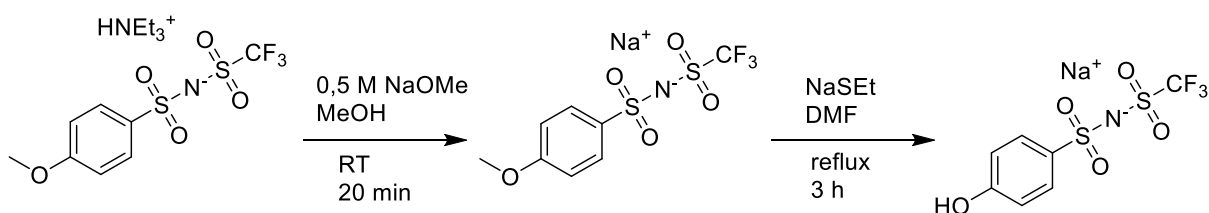
**Schema 16:** Syntheschema der ersten Synthesestufe zum 4-hydroxy-N-[(trifluoromethyl)sulfonyl]-Benzolsulfonamide-Natriumsalzes.

10 g (0,048 mol, 1 Äq.) 4-Methoxybenzenesulfonylchlorid und 7,4 g (0,048 mol, 1 Äq.) Trifluormethansulfonamid werden in 100 mL frisch destilliertem Aceton in einem ausgeheiztem Schlenk Kolben gelöst. Über eine Spritze werden 17 mL (0,1 mol, 2 Äq.) Triethylamin zur Lösung hinzuge tropft und die entstehende Lösung für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mit 100 mL 1,0 M HCl versetzt. Das Gemisch wird dreimal mit 100 mL DCM extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und mit vorgetrocknetem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es entsteht ein braunes Öl, das dem Triethylammoniumsalz entspricht.

Ausbeute: 19,88 g / 89%



**Abbildung 109:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der ersten Stufe der 4-HNTFS-Synthese.  $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 1,23 (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 3,15 (q, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 3,70 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 6,83 (d, 2H, aromatic), 7,71 (d, 2H, aromatic).



**Schema 17:** Syntheschema der zweiten Synthesestufe zum 4-hydroxy-N-[(trifluoromethyl)sulfonyl]-Benzolsulfonamide-Natriumsalzes.

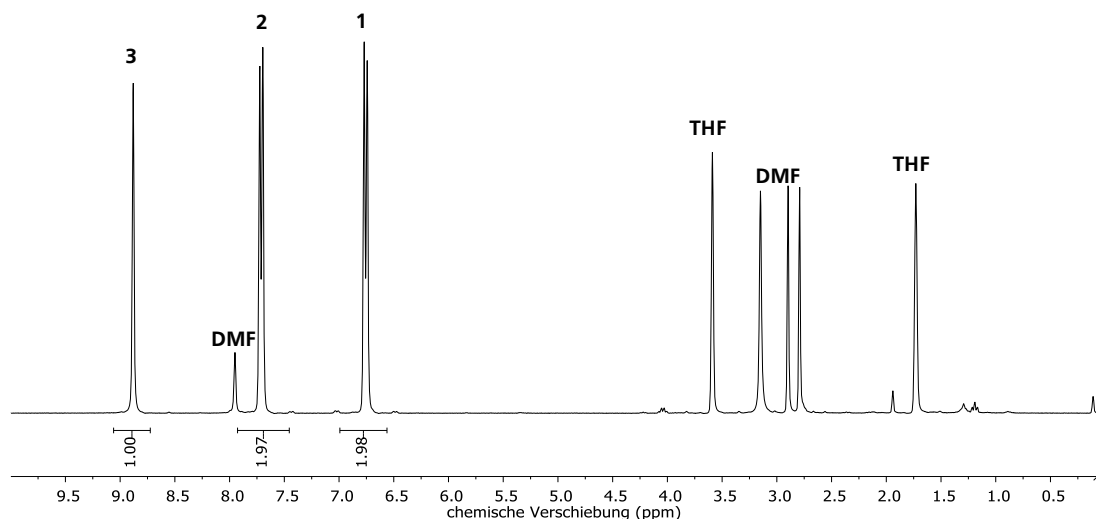
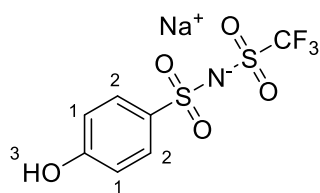
Das Triethylammoniumsalz aus Stufe 1 wird in 60 mL Methanol gelöst und mit 60 mL 0,5 M Natriummethanolatlösung in Methanol versetzt. Nachdem das Gemisch für 20 Minuten gerührt wurde, wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingeeengt. Es entsteht ein bräunlicher Feststoff. Dieser wird erneut in 40 mL Methanol gelöst, danach das Methanol erneut am Rotationsverdampfer entfernt und anschließend das ausgefallene Produkt, die erste Zwischenstufe aus **Schema 17**, im Vakuum getrocknet.

Das Natriumsalz wird in 320 mL DMF gelöst und 12 g Natriumethanthiolat hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird 3 h unter Refluxieren erhitzt, wobei die hellbraune Lösung fahlgelb und trüb wird. Anschließend wird der Großteil des DMF mittels Vakuumkondensation bei 70°C entfernt und der Rückstand bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

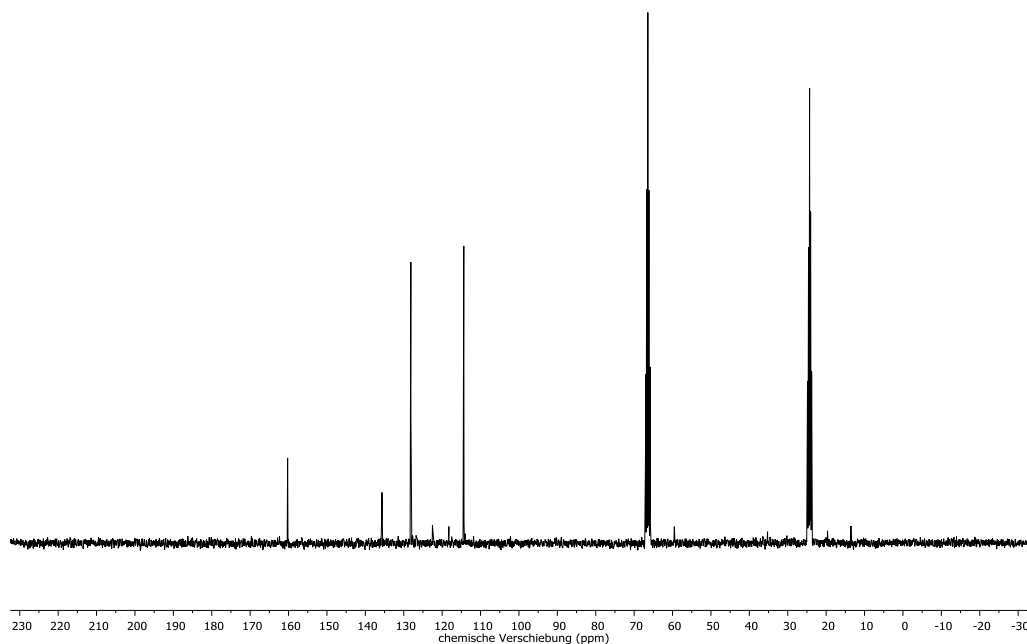
Nun wird der Rückstand in 100 mL destilliertem Wasser gelöst und 100 mL gesättigte Natriumchloridlösung hinzugegeben. Die wässrige Lösung wird zweimal mit 200 mL THF extrahiert und die organische Phase verworfen. Im Anschluss wird der wässrigen Phase so viel konzentrierte Salzsäure hinzugegeben bis pH=3 erhalten wird (ca. 7,5 mL) und die wässrige Phase erneut dreimal mit 100 mL THF extrahiert. Die organischen Phasen werden nun mit vorgetrocknetem Natriumsulfat versetzt, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der feste Rückstand wird in Ethylacetat (ca. 250 mL) gelöst und filtriert, die Lösung wird soweit eingeeengt, bis ein zähflüssiger Rückstand entsteht. Nun wird tropfenweise Chloroform zugegeben, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 14,66 g / 98 %

Hierbei wurde, trotz der vorhandenen Lösungsmittelsignale, auf eine weitere Aufreinigung des Produkts verzichtet, da Lösungsmittelreste keinen Einfluss auf die Umsetzung des Produkts nehmen.

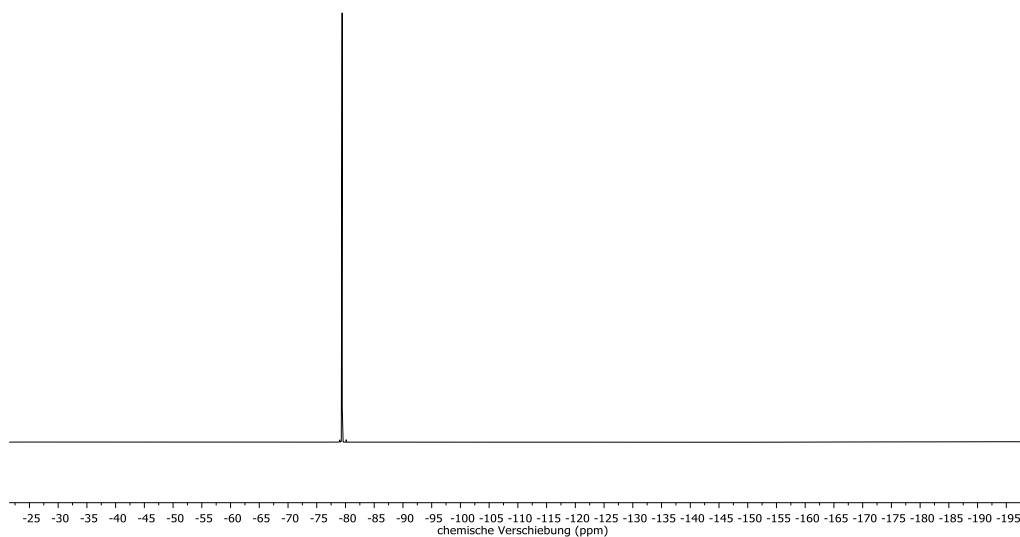


**Abbildung 110:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der zweiten Stufe der 4-HNTFS-Synthese.  $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 6,78 (d, 2H, aromatic), 7,74 (d, 2H, aromatic), 8,87 (s, 1H, Phenol Proton). Alle nicht mit Integralen versehenen Peaks werden eingeschlossenen Lösungsmittelresten zugeordnet. Da diese die weiteren Synthesen nicht beeinflussen, wurde auf eine weitere Aufreinigung verzichtet.



**Abbildung 111:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der zweiten Stufe der 4-HNTFS-Synthese.  $^{13}\text{C}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 114,7 (aromatic), 120,8 (q,  $^1J_{\text{CF}}=323$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 128,5 (aromatic), 136,1 (aromatic-S), 160,7 (aromatic-O). Die nicht dem Produkt zuzuordnenden Signale entstammen den bereits im  $^1\text{H}$ -NMR nachgewiesenen Lösungsmittelresten.





**Abbildung 112:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der zweiten Stufe der 4-HNTFS-Synthese.  $^{19}\text{F}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -81,32 (s,  $\text{CF}_3$ ).

## 6.3. Analytische Methoden

### 6.3.1. Größenausschlusschromatographie (*size-exclusion-chromatography*, SEC)

Die Analysen mittels Größenausschlusschromatographie werden mit zwei verschiedenen Eluenten- und Säulensystemen durchgeführt. Die Messungen werden mit einem SECcurity GPC System der Firma *Polymer Standards Service* durchgeführt. Die Auswertung der Messungen erfolgt mit Hilfe der Software PSSWinGPC Build 5350.

Die Proben werden durch Lösen von < 5 mg der Probe im gewünschten Eluenten vorbereitet und anschließend mit Hilfe eines Spritzenfilters von Schwebstoffen befreit.

In **Tabelle 44** sind die verwendeten Säulen und das dazugehörige Eluent aufgeführt. Die Detektion des Signals erfolgt mit Hilfe der angeschlossenen Brechungsindex- (*refractive index*; RI) und UV-Vis-Detektoren (*Agilent Technologies*).

**Tabelle 44:** Darstellung der verwendeten Eluenten, Säulen und Detektoren für die verwendeten SEC-Systeme. Die Kalibration des DMF-Systems erfolgt mit Polymethylmethacrylat- (PMMA) Standards. Das THF-System wurde mit Polystyrol- (PS) Standards kalibriert. Die Flussrate der mobilen Phase liegt in beiden Systemen bei 1 mlmin<sup>-1</sup>.

Eluent	Säule 1	Säule 2	Säule 3	Detektor UV (254 nm)	Detektor RI
DMF / 3 gL <sup>-1</sup> LiBr	PSS GRAM 1.000	PSS GRAM 100.000	PSS GRAM 1.000.000	1260 VWD VL	1260 RID
THF	PSS SDV 1.000	PSS SDV 10.000	PSS SDV 1.000.000	1260 VWD G1314F	1260 RID G1362A

Die Analysen der Polymere mittels *multi-angle-laser-light-scattering* (MALLS) werden mit Hilfe des an das THF-System angeschlossenen Detektor SLD7000-BI-MwA bei 633 nm (*Brookhaven Instruments*) durchgeführt.

### 6.3.2. Dynamische Differenzkalorimetrie (*differential-scanning-calorimetry*, DSC)

Die thermischen Analysen mittels DSC erfolgen auf einem DSC 1/400 System der Firma *Mettler-Toledo*, die Auswertung anhand der STAR<sup>e</sup>-Software Vers. 16.10.

Die Proben werden durch Einwiegen von < 20 mg der Probe in 40 µL Aluminiumtiegel und Andrücken der Probe an den Tiegelboden präpariert.

Für alle durchgeführten Messungen wird ein Temperaturprogramm, bestehend aus zwei Heizläufen und einem Kühllauf, verwendet. Die Heizrate beträgt 20 Kmin<sup>-1</sup> und der Temperaturbereich liegt zwischen -120 °C und +150 °C. Zusätzlich werden in das Temperaturprogramm Isothermen eingebaut zur Akklimatisierung der Probe bei minimal Temperatur. Die Messungen werden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

---

### 6.3.3. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Bestimmung des temperaturabhängigen Massenverlustes der Polymere erfolgt in einem TGA 2 System der Firma Mettler-Toledo. Hierfür wird die Probe in einen tarierten 100  $\mu$ L Aluminiumtiegel eingewogen. Die Probe wird dann einer Temperaturrampe zwischen 30 °C und 600 °C mit einer Steigung von 10 Kmin<sup>-1</sup> unterworfen. Die Messung wird unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt und mit Hilfe der STAR<sup>e</sup>-Software Vers. 16.10 der Firma Mettler-Toledo ausgewertet.

### 6.3.4. Kernresonanzspektroskopie (*nuclear-magnetic-resonance-spectroscopy*; NMR)

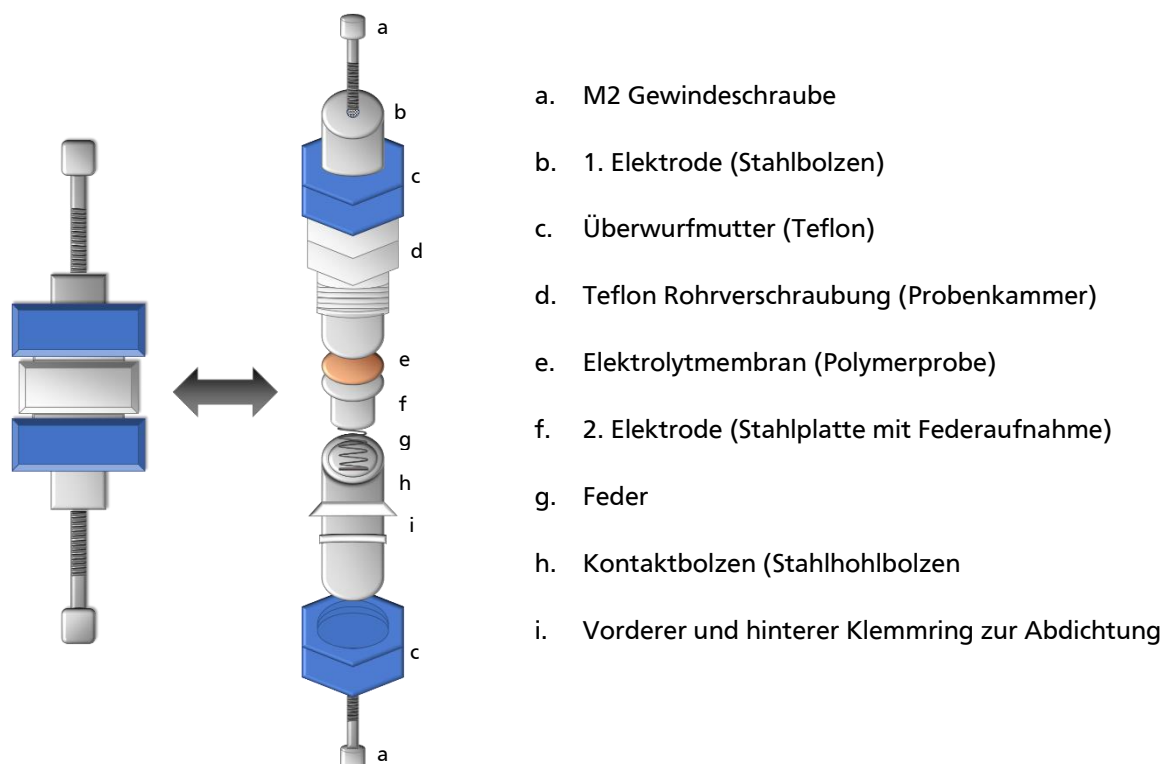
Die Messungen der NMR-Spektren erfolgen mit Hilfe eines 300 MHz Avance III NMR Spektrometers der Firma Bruker BioSpin GmbH. Das Gerät ist ausgestattet mit einem nichtabgeschirmten 7 T Kryomagnet der Firma Oxford aus dem Jahr 1985 und der Konsole Avance III der Firma Bruker aus dem Jahr 2011.

Die Proben werden durch Lösen von ca. 10 mg der Probe in deuteriertem THF oder Deuteriumdioxid vorbereitet und in NMR-Tubes (Aldrich<sup>®</sup> ColorSpec<sup>®</sup>, Borosilikatglas; Sigma-Aldrich) eingefüllt.

Die Messung der Spektren erfolgt bei 300 MHz und 300 K, zur Auswertung wird die Software MestReNova Vers. 12.0.1-20560 verwendet.

### 6.3.5. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

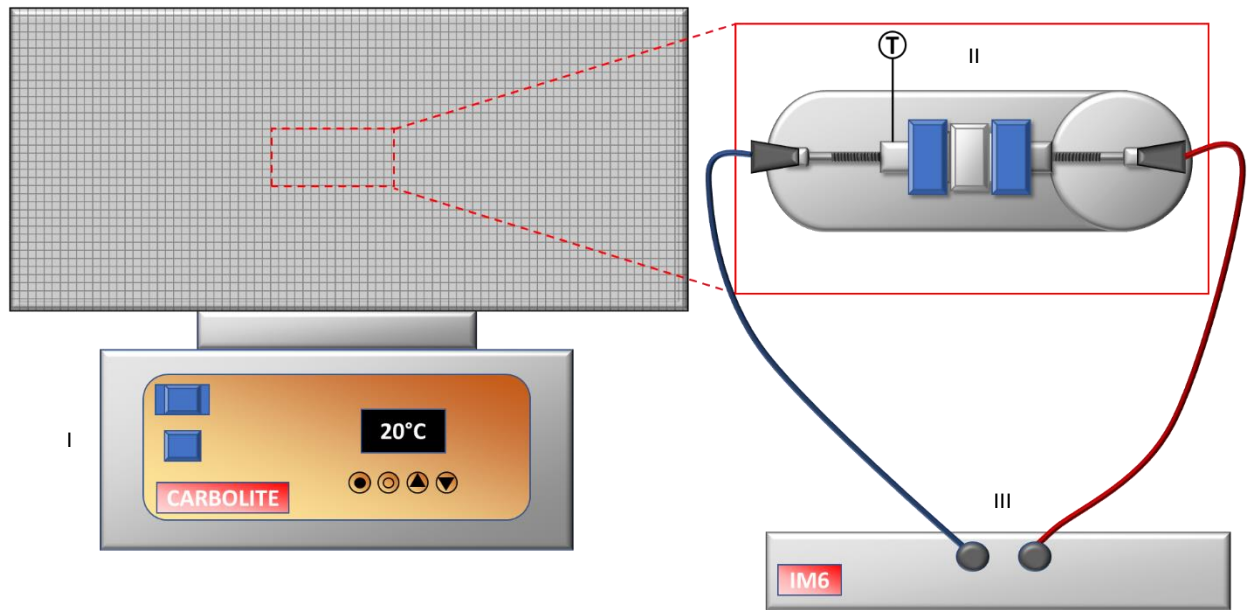
Zur Charakterisierung der Polymere mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie werden Probenhalter der Firma *Swagelok*<sup>®</sup> verwendet. Diese im Folgenden *Swagelok*<sup>®</sup>-Zellen genannten Messzellen sind in **Abbildung 113** dargestellt.



**Abbildung 113:** Aufbau der verwendeten *Swagelok*<sup>®</sup>-Messzellen, bestehend aus a. M2 Gewindeschrauben zur Kontaktierung der Elektroden, b. 1. Elektrode, bestehend aus einem Stahlbolzen, c. zwei Überwurfmutter, d. Teflon Probenkammer mit Gewinde an beiden Enden zur Fixierung der Überwurfmutter, e. Probe, f. 2. Elektrode in Form einer Stahlplatte mit Federaufnahme, g. Stahlfeder zur Kontaktierung zwischen 2. Elektrode und h. dem Kontaktbolzen und dem an der 1. Elektrode und dem Kontaktbolzen angebrachten 2 teiligen Klemmringsystem zur Abdichtung der Zellen.

Die Probenpräparation erfolgt durch Lösen oder Dispergieren von ca. 100 mg der Probe in THF oder Methanol und Einfüllen der Mischung in die Probenkammer. Nach Abdampfen des Lösungsmittels über Nacht wird die 2. Elektrode aufgesetzt und die Probe im Vakuumtrockenschrank für mindestens 30 Minuten bei 50 °C getrocknet. Anschließend wird die Zelle zusammengebaut (siehe **Abbildung 113**) und mit zwei M2 Gewindeschrauben (a.) versehen. Alternativ wird bei ausgesuchten Polymeren die gewünschte Probengeometrie durch Heißpressen erzeugt.

Die Aufnahme der Spektren erfolgt durch Anschließen der Zelle an eine Impedanzmessbrücke IM6 (III) der Firma Zahner®, die mit Hilfe der Software Thales Z3.04 IM6 von Zahner®, gesteuert wird. Für die temperaturabhängigen Messungen wird die Zelle mit einem Digitalthermometer GTH1150 der Firma Greisinger versehen und in einem Rohrofen der Firma CARBOLITE GERO platziert. Vor jeder Messung wird die Probe für 30 bis 45 Minuten im Ofen temperiert, zur Kontrolle der Probentemperatur dient das angeschlossene Digitalthermometer. Der Aufbau ist in **Abbildung 114** dargestellt.



**Abbildung 114:** Messaufbau der elektrochemischen Impedanzspektroskopie, bestehend aus Rohrofen (I) der Firma CARBOLITE GERO, Swagelok®-Zelle (II) entsprechend dem Aufbau in **Abbildung 113** und Impedanzmessbrücke IM6 (III) der Firma Zahner.



---

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [1] A. Thielmann, M. Wietschel, F. S. G. A. H. T. L. S. L. A. M. C. N. C. P. P et al., *Batterien für Elektroautos. Faktencheck und Handlungsbedarf*, **2020**.
- [2] K.-C. Möller, "Kompendium. Li-Ionen-Batterien" **2015**.
- [3] M. S. Whittingham, "Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry" **1976**, 192, 1126.
- [4] J. B. Goodenough, K. Mizushima, T. Takeda, "Solid-Solution Oxides for Storage-Battery Electrodes", *Japanese Journal of Applied Physics* **1980**, 19, 305.
- [5] M. Yoshino, T. Ohsawa, T. Kabata, O. Kimura, *Negative electrode for secondary battery*, **1991**, Google Patents.
- [6] T. Sasaki, Y. Ukyo, P. Novák, "Memory effect in a lithium-ion battery", *Nature Materials* **2013**, 12, 569.
- [7] D. Berjoza, I. Jurgena, "Influence of batteries weight on electric automobile performance", *Eng Rural Dev* **2017**, 16, 1388.
- [8] H. Tschöke, P. Gutzmer, T. Pfund, *Elektrifizierung des Antriebsstrangs. Grundlagen-vom Mikro-Hybrid zum vollelektrischen Antrieb*, Springer-Verlag, **2019**.
- [9] P. Biensan, B. Simon, J. P. Pérès, A. de Guibert, M. Broussely, J. M. Bodet, F. Pertont, "On safety of lithium-ion cells", *Journal of Power Sources* **1999**, 81-82, 906.
- [10] J. K. Maranas in *ACS Symposium Series, Vol. 1096*, American Chemical Society, **2012**, S. 1–17.
- [11] A. Volta, "On the electricity exited by the mere contact of conducting substances of different kind, letter to the Right Hon. Sir Joseph Banks, KBPRS, Philos", *Trans* **1800**, 2, 430.
- [12] B. Scrosati, "History of lithium batteries", *Journal of Solid State Electrochemistry* **2011**, 15, 1623.
- [13] Y. Nishi, "Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future", *Journal of Power Sources* **2001**, 100, 101.
- [14] B. G. Silbernagel, M. S. Whittingham, "The physical properties of the  $\text{Na}_x\text{TiS}_2$  intercalation compounds. A synthetic and NMR study", *Materials Research Bulletin* **1976**, 11, 29.
- [15] A. Yoshino, K. Sanechika, T. Nakajima, *Secondary battery*, **1987**, Google Patents.
- [16] R. C. Agrawal, G. P. Pandey, "Solid polymer electrolytes. materials designing and all-solid-state battery applications: an overview", *Journal of Physics D: Applied Physics* **2008**, 41, 223001.

- 
- [17] H. R. Allcock, M. E. Napierala, D. L. Olmeijer, C. G. Cameron, S. E. Kuharcik, C. S. Reed, S. J. M. O'Connor, "New macromolecules for solid polymeric electrolytes", *Electrochimica Acta* **1998**, 43, 1145.
- [18] A. Arya, A. L. Sharma, "Polymer electrolytes for lithium ion batteries. a critical study", *Ionics* **2017**, 23, 497.
- [19] K. M. Abraham, M. Alamgir, "Dimensionally stable MEEP-based polymer electrolytes and solid-state lithium batteries", *Chemistry of Materials* **1991**, 3, 339.
- [20] K. M. Abraham, "Prospects and Limits of Energy Storage in Batteries", *J Phys Chem Lett* **2015**, 6, 830.
- [21] K. Xu, "Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries", *Chemical Reviews* **2004**, 104, 4303.
- [22] B. Scrosati, J. Garche, "Lithium batteries. Status, prospects and future", *Journal of Power Sources* **2010**, 195, 2419.
- [23] a) J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. A. Wall, H. A. Gasteiger, "Tortuosity determination of battery electrodes and separators by impedance spectroscopy", *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, 163, A1373-A1387; b) X. Huang, J. Hitt, "Lithium ion battery separators. Development and performance characterization of a composite membrane", *Journal of Membrane Science* **2013**, 425-426, 163.
- [24] A. R. Kamali, D. J. Fray, "Review on carbon and silicon based materials as anode materials for lithium ion batteries", *New Mater. Electrochem. Syst* **2010**, 13, 147.
- [25] C. P. Sandhya, B. John, C. Gouri, "Lithium titanate as anode material for lithium-ion cells. a review", *Ionics* **2014**, 20, 601.
- [26] M. S. Whittingham, "Lithium Batteries and Cathode Materials", *Chemical Reviews* **2004**, 104, 4271.
- [27] Thomas, M. G. S. R., P. G. Bruce, J. B. Goodenough, "Lithium mobility in the layered oxide  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ", *Solid State Ionics* **1985**, 17, 13.
- [28] W.-J. Zhang, "Structure and performance of  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials. A review", *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 2962.
- [29] K. Tasaki, A. Goldberg, M. Winter, "On the difference in cycling behaviors of lithium-ion battery cell between the ethylene carbonate- and propylene carbonate-based electrolytes", *Electrochimica Acta* **2011**, 56, 10424.
- [30] H. N. Stokes, *Am. Chem. J.* **1897**, 19.
- [31] S. Zugmann, M. Fleischmann, M. Amereller, R. M. Gschwind, H. D. Wiemhöfer, H. J. Gores, "Measurement of transference numbers for lithium ion electrolytes via four different methods, a comparative study", *Electrochimica Acta* **2011**, 56, 3926.
- [32] Z. Chen, W. Q. Lu, J. Liu, K. Amine, "LiPF<sub>6</sub>/LiBOB blend salt electrolyte for high-power lithium-ion batteries", *Electrochimica Acta* **2006**, 51, 3322.



- [33] K. Xu, S. S. Zhang, U. Lee, J. L. Allen, T. R. Jow, "LiBOB. Is it an alternative salt for lithium ion chemistry?", *Journal of Power Sources* **2005**, 146, 79.
- [34] H.-B. Han, S.-S. Zhou, D.-J. Zhang, S.-W. Feng, L.-F. Li, K. Liu, W.-F. Feng, J. Nie, H. Li, X.-J. Huang et al., "Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries. Physicochemical and electrochemical properties", *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 3623.
- [35] J. Y. Song, Y. Y. Wang, C. C. Wan, "Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources* **1999**, 77, 183.
- [36] T. Horiba, "Lithium-Ion Battery Systems", *Proceedings of the IEEE* **2014**, 102, 939.
- [37] D. Zhang, B. S. Haran, A. Durairajan, R. E. White, Y. Podrazhansky, B. N. Popov, "Studies on capacity fade of lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources* **2000**, 91, 122.
- [38] R. A. Leising, M. J. Palazzo, E. S. Takeuchi, K. J. Takeuchi, "A study of the overcharge reaction of lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources* **2001**, 97-98, 681.
- [39] L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua, M. Ouyang, "A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles", *Journal of Power Sources* **2013**, 226, 272.
- [40] L. Xing, W. Li, C. Wang, F. Gu, M. Xu, C. Tan, J. Yi, "Theoretical Investigations on Oxidative Stability of Solvents and Oxidative Decomposition Mechanism of Ethylene Carbonate for Lithium Ion Battery Use", *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, 113, 16596.
- [41] B. Ravdel, K. M. Abraham, R. Gitzendanner, J. DiCarlo, B. Lucht, C. Campion, "Thermal stability of lithium-ion battery electrolytes", *Journal of Power Sources* **2003**, 119-121, 805.
- [42] a) T. A. Stuart, W. Zhu, "Modularized battery management for large lithium ion cells", *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 458; b) J. Cao, A. Emadi, "Batteries Need Electronics", *IEEE Industrial Electronics Magazine* **2011**, 5, 27.
- [43] K. Takata, M. Okuda, N. Yura, R. Tamura, "Breathing of Graphite Particles in a Lithium-Ion Battery", *Applied Physics Express* **2012**, 5, 47101.
- [44] X. Xiao, W. Zhou, Y. Kim, I. Ryu, M. Gu, C. Wang, G. Liu, Z. Liu, H. Gao, "Regulated Breathing Effect of Silicon Negative Electrode for Dramatically Enhanced Performance of Li-Ion Battery" **2015**, 25, 1426.
- [45] a) L. Zhang, H. Liu, W. Shi, P. Cheng, "Synthesis strategies and potential applications of metal-organic frameworks for electrode materials for rechargeable lithium ion batteries", *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, 388, 293; b) H. Zhang, C. Li, M. Piszcz, E. Coya, T. Rojo, L. M. Rodriguez-Martinez, M. Armand, Z. Zhou, "Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes. advances and perspectives", *Chemical Society Reviews* **2017**, 46, 797; c) S. Jia, Y. Wang, X. Liu, S. Zhao, W. Zhao, Y. Huang, Z. Li, Z. Lin, "Hierarchically porous CuO nano-labyrinths as binder-free anodes for long-life and high-rate lithium ion batteries", *Nano Energy* **2019**, 59, 229; d) N. Katchala, H. M. E, S. V. Bulusu, V. U.V, N. R. Tata, A. Srinivasan, "One step synthesized hierarchical spherical

---

porous carbon as an efficient electrode material for lithium ion battery", *Materials Letters* **2019**, 237, 156.

- [46] S. Li, A. I. Mohamed, V. Pande, H. Wang, J. Cuthbert, X. Pan, H. He, Z. Wang, V. Viswanathan, J. F. Whitacre et al., "Single-Ion Homopolymer Electrolytes with High Transference Number Prepared by Click Chemistry and Photoinduced Metal-Free Atom-Transfer Radical Polymerization", *ACS Energy Letters* **2018**, 3, 20.
- [47] S. Choudhury, Z. Tu, A. Nijamudheen, M. J. Zachman, S. Stalin, Y. Deng, Q. Zhao, D. Vu, L. F. Kourkoutis, J. L. Mendoza-Cortes et al., "Stabilizing polymer electrolytes in high-voltage lithium batteries", *Nature Communications* **2019**, 10, 3091.
- [48] a) C. Cao, Y. Li, Y. Feng, P. Long, H. An, C. Qin, J. Han, S. Li, W. Feng, "A sulfonimide-based alternating copolymer as a single-ion polymer electrolyte for high-performance lithium-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, 5, 22519; b) Q. Pan, Y. Chen, Y. Zhang, D. Zeng, Y. Sun, H. Cheng, "A dense transparent polymeric single ion conductor for lithium ion batteries with remarkable long-term stability", *Journal of Power Sources* **2016**, 336, 75; c) J. Mindemark, B. Sun, E. Törmä, D. Brandell, "High-performance solid polymer electrolytes for lithium batteries operational at ambient temperature", *Journal of Power Sources* **2015**, 298, 166; d) J. Bartels, A. Hess, H.-S. Shiao, H. R. Allcock, R. H. Colby, J. Runt, "Synthesis, Morphology, and Ion Conduction of Polyphosphazene Ammonium Iodide Ionomers", *Macromolecules* **2015**, 48, 111.
- [49] S. Yu, S. Schmohl, Z. Liu, M. Hoffmeyer, N. Schön, F. Hausen, H. Tempel, H. Kungl, H.-D. Wiemhöfer, R.-A. Eichel, "Insights into a layered hybrid solid electrolyte and its application in long lifespan high-voltage all-solid-state lithium batteries", *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, 7, 3882.
- [50] R. Bouchet, S. Maria, R. Meziane, A. Aboulaich, L. Lienafa, J.-P. Bonnet, T. N. T. Phan, D. Bertin, D. Gigmes, D. Devaux et al., "Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries", *Nature Materials* **2013**, 12, 452.
- [51] S. Schmohl, X. He, H.-D. Wiemhöfer, "Boron Trifluoride Anionic Side Groups in Polyphosphazene Based Polymer Electrolyte with Enhanced Interfacial Stability in Lithium Batteries" **2018**, 10, 1350.
- [52] X. He, S. Schmohl, H.-D. Wiemhöfer, "Direct Observation and Suppression Effect of Lithium Dendrite Growth for Polyphosphazene Based Polymer Electrolytes in Lithium Metal Cells" **2019**, 6, 1166.
- [53] Q. Ma, H. Zhang, C. Zhou, L. Zheng, P. Cheng, J. Nie, W. Feng, Y.-S. Hu, H. Li, X. Huang et al., "Single Lithium-Ion Conducting Polymer Electrolytes Based on a Super-Delocalized Polyanion" **2016**, 55, 2521.
- [54] Daniel T. Hallinan, N. P. Balsara, "Polymer Electrolytes" **2013**, 43, 503.
- [55] S. Jankowsky, M. M. Hiller, O. Fromm, M. Winter, H. D. Wiemhöfer, "Enhanced Lithium-Ion Transport in Polyphosphazene based Gel Polymer Electrolytes", *Electrochimica Acta* **2015**, 155, 364.

- 
- [56] S. Jankowsky, M. M. Hiller, R. Stolina, H. D. Wiemhöfer, "Performance of polyphosphazene based gel polymer electrolytes in combination with lithium metal anodes", *Journal of Power Sources* **2015**, 273, 574.
- [57] S. Jankowsky, M. M. Hiller, H. D. Wiemhöfer, "Preparation and electrochemical performance of polyphosphazene based salt-in-polymer electrolyte membranes for lithium ion batteries", *Journal of Power Sources* **2014**, 253, 256.
- [58] a) N. Kaskhedikar, M. Burjanadze, Y. Karatas, H. D. Wiemhöfer, "Polymer electrolytes based on cross-linked cyclotriphosphazenes", *Solid State Ionics* **2006**, 177, 3129; b) J. Paulsdorf, M. Burjanadze, K. Hagelschur, H. D. Wiemhöfer, "Ionic conductivity in polyphosphazene polymer electrolytes prepared by the living cationic polymerization", *Solid State Ionics* **2004**, 169, 25.
- [59] a) A. Manuel Stephan, "Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries", *European Polymer Journal* **2006**, 42, 21; b) A. Manuel Stephan, K. S. Nahm, "Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries", *Polymer* **2006**, 47, 5952.
- [60] a) P. Knauth, "Inorganic solid Li ion conductors. An overview", *Solid State Ionics* **2009**, 180, 911; b) V. Thangadurai, W. Weppner, "Recent progress in solid oxide and lithium ion conducting electrolytes research", *Ionics* **2006**, 12, 81.
- [61] a) K. Takahashi, K. Hattori, T. Yamazaki, K. Takada, M. Matsuo, S. Orimo, H. Maekawa, H. Takamura, "All-solid-state lithium battery with LiBH<sub>4</sub> solid electrolyte", *Journal of Power Sources* **2013**, 226, 61; b) M. Kotobuki, K. Kanamura, Y. Sato, T. Yoshida, "Fabrication of all-solid-state lithium battery with lithium metal anode using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-added Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> solid electrolyte", *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 7750; c) W. Zhou, Y. Li, S. Xin, J. B. Goodenough, "Rechargeable Sodium All-Solid-State Battery", *ACS Central Science* **2017**, 3, 52.
- [62] a) Y. Kobayashi, H. Miyashiro, T. Takeuchi, H. Shigemura, N. Balakrishnan, M. Tabuchi, H. Kageyama, T. Iwahori, "All-solid-state lithium secondary battery with ceramic/polymer composite electrolyte", *Solid State Ionics* **2002**, 152-153, 137; b) L. Yue, J. Ma, J. Zhang, J. Zhao, S. Dong, Z. Liu, G. Cui, L. Chen, "All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries", *Energy Storage Materials* **2016**, 5, 139.
- [63] L. Li, L. Ma, B. A. Helms, "Architected Macroporous Polyelectrolytes That Suppress Dendrite Formation during High-Rate Lithium Metal Electrodeposition", *Macromolecules* **2018**, 51, 7666.
- [64] S. Takeoka, H. Ohno, E. Tsuchida, "Recent advancement of ion-conductive polymers" **1993**, 4, 53.
- [65] a) J. R. Kim, S. W. Choi, S. M. Jo, W. S. Lee, B. C. Kim, "Electrospun PVdF-based fibrous polymer electrolytes for lithium ion polymer batteries", *Electrochimica Acta* **2004**, 50, 69; b) S.-S. Choi, Y. S. Lee, C. W. Joo, S. G. Lee, J. K. Park, K.-S. Han, "Electrospun PVDF nanofiber web as polymer electrolyte or separator", *Electrochimica Acta* **2004**, 50, 339.

- [66] A. Bernson, J. Lindgren, W. Huang, R. Frech, "Coordination and conformation in PEO, PEGM and PEG systems containing lithium or lanthanum triflate", *Polymer* **1995**, 36, 4471.
- [67] P. Lightfoot, M. A. Mehta, P. G. Bruce, "Crystal Structure of the Polymer Electrolyte Poly(ethylene oxide)<sub>3</sub>. LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>" **1993**, 262, 883.
- [68] V. Aravindan, J. Gnanaraj, S. Madhavi, H.-K. Liu, "Lithium-Ion Conducting Electrolyte Salts for Lithium Batteries" **2011**, 17, 14326.
- [69] J. W. Fergus, "Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources* **2010**, 195, 4554.
- [70] S. K. Fullerton-Shirey, J. K. Maranas, "Effect of LiClO<sub>4</sub> on the Structure and Mobility of PEO-Based Solid Polymer Electrolytes", *Macromolecules* **2009**, 42, 2142.
- [71] K. Timachova, H. Watanabe, N. P. Balsara, "Effect of Molecular Weight and Salt Concentration on Ion Transport and the Transference Number in Polymer Electrolytes", *Macromolecules* **2015**, 48, 7882.
- [72] H.-G. Elias, *Makromoleküle. Chemische Struktur und Synthesen-Sechste*, John Wiley & Sons, **2009**.
- [73] D. A. Mortimer, "Synthetic polyelectrolytes—A review" **1991**, 25, 29.
- [74] J. Koetz in *Polyelectrolytes and Nanoparticles*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, S. 5–46.
- [75] D. Braun, H. Cherdrón, M. Rehahn, H. Ritter, B. Voit, *Polymer Synthesis. Theory and Practice : Fundamentals, Methods, Experiments*, **2005**, Berlin, Heidelberg.
- [76] a) I. Noda, T. Tsuge, M. Nagasawa, "The intrinsic viscosity of polyelectrolytes", *The Journal of Physical Chemistry* **1970**, 74, 710; b) W. Kuhn, O. Künzle, A. Katchalsky, "Verhalten polyvalenter Fadenmolekelionen in Lösung" **1948**, 31, 1994.
- [77] A. V. Dobrynin, M. Rubinstein, "Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces", *Progress in Polymer Science* **2005**, 30, 1049.
- [78] a) B. G. de Geest, S. de Koker, G. B. Sukhorukov, O. Kreft, W. J. Parak, A. G. Skirtach, J. Demeester, S. C. de Smedt, W. E. Hennink, "Polyelectrolyte microcapsules for biomedical applications", *Soft Matter* **2009**, 5, 282; b) *Biopolymers II*, Springer Berlin Heidelberg, **1995**.
- [79] H. Jiang, P. Taranekar, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, "Conjugated Polyelectrolytes. Synthesis, Photophysics, and Applications" **2009**, 48, 4300.
- [80] A. F. Thünemann, "Polyelectrolyte–surfactant complexes (synthesis, structure and materials aspects)", *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, 1473.
- [81] a) B. G. de Geest, A. M. Jonas, J. Demeester, S. C. de Smedt, "Glucose-Responsive Polyelectrolyte Capsules", *Langmuir* **2006**, 22, 5070; b) G. B. Sukhorukov, A. A. Antipov, A. Voigt, E. Donath, H. Möhwald, "pH-Controlled Macromolecule

Encapsulation in and Release from Polyelectrolyte Multilayer Nanocapsules" **2001**, *22*, 44.

- [82] a) W. Hong, Y. Xu, G. Lu, C. Li, G. Shi, "Transparent graphene/PEDOT–PSS composite films as counter electrodes of dye-sensitized solar cells", *Electrochemistry Communications* **2008**, *10*, 1555; b) U. Lang, E. Müller, N. Naujoks, J. Dual, "Microscopical Investigations of PEDOT. PSS Thin Films" **2009**, *19*, 1215; c) S. H. Eom, S. Senthilarasu, P. Uthirakumar, S. C. Yoon, J. Lim, C. Lee, H. S. Lim, J. Lee, S.-H. Lee, "Polymer solar cells based on inkjet-printed PEDOT. PSS layer", *Organic Electronics* **2009**, *10*, 536.
- [83] a) N. S. Sundaresan, S. Basak, M. Pomerantz, J. R. Reynolds, "Electroactive copolymers of pyrrole containing covalently bound dopant ions. poly{pyrrole-co-[3-(pyrrol-1-yl)propanesulphonate]}", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1987**, 621; b) P. Schottland, O. Fichet, D. Teyssié, C. Chevrot, "Langmuir-Blodgett films of an alkoxy derivative of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)", *Synthetic Metals* **1999**, *101*, 7.
- [84] F. L. Buchholz in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, **2006**.
- [85] S. Zhou, B. Chu, "Assembled Materials. Polyelectrolyte–Surfactant Complexes" **2000**, *12*, 545.
- [86] a) S. V. P. Barreira, V. García-Morales, C. M. Pereira, J. A. Manzanares, F. Silva, "Electrochemical Impedance Spectroscopy of Polyelectrolyte Multilayer Modified Electrodes", *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 17973; b) T. Cassagneau, J. H. Fendler, "High Density Rechargeable Lithium-Ion Batteries Self-Assembled from Graphite Oxide Nanoplatelets and Polyelectrolytes" **1998**, *10*, 877.
- [87] a) Z. Yang, R. Li, Z. Deng, "Polyelectrolyte Binder for Sulfur Cathode To Improve the Cycle Performance and Discharge Property of Lithium–Sulfur Battery", *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10*, 13519; b) L. Li, T. A. Pascal, J. G. Connell, F. Y. Fan, S. M. Meckler, L. Ma, Y.-M. Chiang, D. Prendergast, B. A. Helms, "Molecular understanding of polyelectrolyte binders that actively regulate ion transport in sulfur cathodes", *Nature Communications* **2017**, *8*, 2277.
- [88] S. Yuan, J. L. Bao, J. Wei, Y. Xia, D. G. Truhlar, Y. Wang, "A versatile single-ion electrolyte with a Grotthuss-like Li conduction mechanism for dendrite-free Li metal batteries", *Energy & Environmental Science* **2019**, *12*, 2741.
- [89] a) Q. Yu, Y. Nie, Y. Cui, J. Zhang, F. Jiang, "Single-ion Polyelectrolyte/ Mesoporous Hollow-Silica Spheres, Composite Electrolyte Membranes for Lithium-ion Batteries", *Electrochimica Acta* **2015**, *182*, 297; b) K. D. Fong, J. Self, K. M. Diederichsen, B. M. Wood, B. D. McCloskey, K. A. Persson, "Ion Transport and the True Transference Number in Nonaqueous Polyelectrolyte Solutions for Lithium Ion Batteries", *ACS Central Science* **2019**, *5*, 1250.
- [90] S. D. Druger, A. Nitzan, M. A. Ratner, "Dynamic bond percolation theory. A microscopic model for diffusion in dynamically disordered systems. I. Definition and one-dimensional case" **1983**, *79*, 3133.



- [91] A. Nitzan, Ratner, Mark A %J The Journal of Physical Chemistry, "Conduction in polymers. dynamic disorder transport" **1994**, 98, 1765.
- [92] a) S. D. Druger, M. A. Ratner, A. Nitzan, "Polymeric solid electrolytes. Dynamic bond percolation and free volume models for diffusion", *Solid State Ionics* **1983**, 9-10, 1115; b) M. A. Webb, B. M. Savoie, Z.-G. Wang, T. F. Miller Iii, "Chemically Specific Dynamic Bond Percolation Model for Ion Transport in Polymer Electrolytes", *Macromolecules* **2015**, 48, 7346; c) J. F. Snyder, M. A. Ratner, D. F. Shriver, "Polymer electrolytes and polyelectrolytes. Monte Carlo simulations of thermal effects on conduction", *Solid State Ionics* **2002**, 147, 249.
- [93] A. Maitra, A. Heuer, "Cation Transport in Polymer Electrolytes. A Microscopic Approach", *Physical Review Letters* **2007**, 98, 227802.
- [94] O. Borodin, G. D. Smith, "Mechanism of Ion Transport in Amorphous Poly(ethylene oxide)/LiTFSI from Molecular Dynamics Simulations", *Macromolecules* **2006**, 39, 1620.
- [95] a) O. Borodin, G. D. Smith, R. Douglas, "Force Field Development and MD Simulations of Poly(ethylene oxide)/LiBF<sub>4</sub> Polymer Electrolytes", *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 6824; b) D. Bedrov, O. Borodin, J. B. Hooper, "Li<sup>+</sup> Transport and Mechanical Properties of Model Solid Electrolyte Interphases (SEI). Insight from Atomistic Molecular Dynamics Simulations", *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, 121, 16098; c) O. Borodin, G. D. Smith, R. Bandyopadhyaya, O. Byutner, "Molecular Dynamics Study of the Influence of Solid Interfaces on Poly(ethylene oxide) Structure and Dynamics", *Macromolecules* **2003**, 36, 7873; d) O. Borodin, G. D. Smith, P. Fan, "Molecular Dynamics Simulations of Lithium Alkyl Carbonates", *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 22773.
- [96] Marina Burjanadze, Yunus Karatas, Nitin Kaskhedikar, Lutz M. Kogel, Sebastian Kloss, Ann-Christin Gentschev, Martin M. Hiller, Romek A. Müller, Raphael Stolina, Preeya Vettikuzha et al., "Salt-in-Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries Based on Organo-Functionalized Polyphosphazenes and Polysiloxanes", *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2010**, 224, 1439.
- [97] H. R. Allcock, R. L. Kugel, "Synthesis of high polymeric alkoxy-and aryloxyphosphonitriles", *Journal of the American Chemical Society* **1965**, 87, 4216.
- [98] H. R. Allcock, R. L. Kugel, "Phosphonitrilic Compounds. VII. High Molecular Weight Poly(diaminophosphazenes)", *Inorganic Chemistry* **1966**, 5, 1716.
- [99] H. R. Allcock, R. L. Kugel, K. J. Valan, "Phosphonitrilic Compounds. VI. High Molecular Weight Poly(alkoxy- and aryloxyphosphazenes)", *Inorganic Chemistry* **1966**, 5, 1709.
- [100] H. R. Allcock, W. J. Cook, Mack, DP %J Inorganic Chemistry, "Phosphonitrilic compounds. XV. High molecular weight poly [bis (amino) phosphazenes] and mixed-substituent poly (aminophosphazenes)" **1972**, 11, 2584.
- [101] H. R. Allcock, "Polyphosphazenes", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **1992**, 2, 197.

- 
- [102] a) G. L. Hagnauer in *ACS Symposium Series, Vol. 138*, American Chemical Society, **1980**, S. 239–254; b) R. L. Dieck, L. Goldfarb, "Synthesis and characterization of polyaryloxyphosphazene copolymers" **1977**, *15*, 361.
- [103] M. S. Sennett, G. L. Hagnauer, R. E. Singler, G. Davies, "Kinetics and mechanism of the boron trichloride-catalyzed thermal ring-opening polymerization of hexachlorocyclotriphosphazene in 1, 2, 4-trichlorobenzene solution", *Macromolecules* **1986**, *19*, 959.
- [104] a) Y. S. Sohn, Y. H. Cho, H. Baek, O.-S. Jung, "Synthesis and Properties of Low Molecular Weight Polyphosphazenes", *Macromolecules* **1995**, *28*, 7566; b) S. Ganapathiappan, K. S. Dhathathreyan, S. S. Krishnamurthy, "New initiators for the ring-opening thermal polymerization of hexachlorocyclotriphosphazene. synthesis of linear poly (dichlorophosphazene) in high yields", *Macromolecules* **1987**, *20*, 1501.
- [105] C. H. Honeyman, I. Manners, C. T. Morrissey, H. R. Allcock, "Ambient Temperature Synthesis of Poly(dichlorophosphazene) with Molecular Weight Control", *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 7035.
- [106] B. Wang, "Development of a One-Pot in Situ Synthesis of Poly(dichlorophosphazene) from PCl<sub>3</sub>", *Macromolecules* **2005**, *38*, 643.
- [107] B. Wang, E. Rivard, I. Manners, "A New High-Yield Synthesis of Cl<sub>3</sub>PNSiMe<sub>3</sub>, a Monomeric Precursor for the Controlled Preparation of High Molecular Weight Polyphosphazenes", *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 1690.
- [108] H. R. Allcock, S. D. Reeves, J. M. Nelson, C. A. Crane, I. Manners, "Polyphosphazene Block Copolymers via the Controlled Cationic, Ambient Temperature Polymerization of Phosphoranimines", *Macromolecules* **1997**, *30*, 2213.
- [109] K. Matyjaszewski, M. K. Moore, White, Michael L %J *Macromolecules*, "Synthesis of polyphosphazene block copolymers bearing alkoxyethoxy and trifluoroethoxy groups" **1993**, *26*, 6741.
- [110] J. M. Nelson, A. P. Primrose, T. J. Hartle, H. R. Allcock, I. Manners, "Synthesis of the First Organic Polymer/Polyphosphazene Block Copolymers. Ambient Temperature Synthesis of Triblock Poly(Phosphazene–ethylene oxide) Copolymers", *Macromolecules* **1998**, *31*, 947.
- [111] A. P. Soto, I. Manners, "Poly(ferrocenylsilane-b-polyphosphazene) (PFS-b-PP). A New Class of Organometallic–Inorganic Block Copolymers", *Macromolecules* **2009**, *42*, 40.
- [112] Cortes, Maria de los Angeles, R. de La Campa, M. L. Valenzuela, C. Díaz, G. A. Carriedo, A. Presa Soto, "Cylindrical Micelles by the Self-Assembly of Crystalline-b-Coil Polyphosphazene-b-P2VP Block Copolymers. Stabilization of Gold Nanoparticles" **2019**, *24*, 1772.
- [113] H. R. Allcock, R. J. Best, "Phosphonitrilic compounds. I. The mechanism of phosphonitrilic chloride polymerization capacitance, conductance, and electron-spin resonance studies", *Canadian Journal of Chemistry* **1964**, *42*, 447.

- [114] H. R. Allcock in *ACS Symposium Series*, Vol. 496, American Chemical Society, **1992**, S. 236–247.
- [115] R. E. Singler, N. S. Schneider, G. L. Hagnauer, "Polyphosphazenes. Synthesis—properties—applications", *Polymer Engineering & Science* **1975**, 15, 321.
- [116] G. L. Hagnauer, "Polydichlorophosphazene Polymerization Studies", *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1981**, 16, 385.
- [117] H. R. Allcock, J. A. Dodge, I. Manners, G. H. Riding, "Strain-induced ring-opening polymerization of ferrocenylorganocyclotriphosphazenes. a new synthetic route to poly(organophosphazenes)", *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, 9596.
- [118] Y. Zhang, K. Huynh, I. Manners, C. A. Reed, "Ambient temperature ring-opening polymerisation (ROP) of cyclic chlorophosphazene trimer [N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>] catalyzed by silylium ions", *Chemical Communications* **2008**, 494.
- [119] a) H. R. Allcock, N. M. Tollefson, R. A. Arcus, R. R. Whittle, "Conformation, bonding, and flexibility in short-chain linear phosphazenes", *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107, 5166; b) G. A. Carriedo, F. J. G. Alonso, P. A. González, J. R. Menéndez, "Infrared and Raman spectra of the phosphazene high polymer [NP(O<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)]<sub>n</sub>", *Journal of Raman Spectroscopy* **1998**, 29, 327.
- [120] Y. Chatani, K. %J. M. Yatsuyanagi, "Structural studies of poly (phosphazenes). 1. Molecular and crystal structures of poly (dichlorophosphazene)" **1987**, 20, 1042.
- [121] E. Saiz, "Theoretical analysis of conformational energies, unperturbed dimensions, and dipole moments of poly(dichlorophosphazene)" **1987**, 25, 1565.
- [122] C. Bucher, Darmstadt, Technische Universität, tprints:6648, **2019**.
- [123] H. R. Allcock, "The expanding field of polyphosphazene high polymers", *Dalton Transactions* **2016**, 45, 1856.
- [124] a) H. R. Allcock, S. J. M. O'Connor, D. L. Olmeijer, M. E. Napierala, C. G. Cameron, "Polyphosphazenes Bearing Branched and Linear Oligoethyleneoxy Side Groups as Solid Solvents for Ionic Conduction", *Macromolecules* **1996**, 29, 7544; b) Z. Tian, C. Chen, H. R. Allcock, "New Mixed-Substituent Fluorophosphazene High Polymers and Small Molecule Cyclophosphazene Models. Synthesis, Characterization, and Structure Property Correlations", *Macromolecules* **2015**, 48, 1483.
- [125] Q. Guo, P. N. Pintauro, H. Tang, S. O'Connor, "Sulfonated and crosslinked polyphosphazene-based proton-exchange membranes", *Journal of Membrane Science* **1999**, 154, 175.
- [126] a) C. Tong, S. McCarthy, Z. Li, J. Guo, Q. Li, C. N. Pacheco, Y. Ren, H. R. Allcock, "Hybrid Polyphosphazene–Organosilicon Polymers as Useful Elastomers", *ACS Applied Polymer Materials* **2019**, 1, 1881; b) Z. Li, C. Chen, M. McCaffrey, H. Yang, H. R. Allcock, "Polyphosphazene Elastomers with Alkoxy and Trifluoroethoxy Side Groups", *ACS Applied Polymer Materials* **2020**, 2, 475.



- [127] a) S. Qiu, C. Ma, X. Wang, X. Zhou, X. Feng, R. K. K. Yuen, Y. Hu, "Melamine-containing polyphosphazene wrapped ammonium polyphosphate. A novel multifunctional organic-inorganic hybrid flame retardant", *Journal of Hazardous Materials* **2018**, 344, 839; b) T. Mayer-Gall, D. Knittel, J. S. Gutmann, K. Opwis, "Permanent Flame Retardant Finishing of Textiles by Allyl-Functionalized Polyphosphazenes", *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7, 9349; c) S. Qiu, X. Wang, B. Yu, X. Feng, X. Mu, R. K. K. Yuen, Y. Hu, "Flame-retardant-wrapped polyphosphazene nanotubes. A novel strategy for enhancing the flame retardancy and smoke toxicity suppression of epoxy resins", *Journal of Hazardous Materials* **2017**, 325, 327.
- [128] a) I. Teasdale, "Stimuli-Responsive Phosphorus-Based Polymers", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 0; b) A. K. Andrianov, A. Marin, P. Peterson, "Water-Soluble Biodegradable Polyphosphazenes Containing N-Ethylpyrrolidone Groups", *Macromolecules* **2005**, 38, 7972.
- [129] A. K. Andrianov, A. Marin, J. Deng, T. R. Fuerst, "Protein-loaded soluble and nanoparticulate formulations of ionic polyphosphazenes and their interactions on molecular and cellular levels", *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* **2020**, 106, 110179.
- [130] K. Eisenfrats, G. Grover, "Long-lasting and degradable implant composition. Espacenet".
- [131] a) A. Iturmendi, I. Teasdale in *ACS Symposium Series*, Vol. 1298, American Chemical Society, **2018**, S. 183–209; b) V. Albright, A. Marin, P. Kaner, S. A. Sukhishvili, A. K. Andrianov, "New Family of Water-Soluble Sulfo–Fluoro Polyphosphazenes and Their Assembly within Hemocompatible Nanocoatings", *ACS Applied Bio Materials* **2019**, 2, 3897; c) H. Henke, K. Kryeziu, J. Banfić, S. Theiner, W. Körner, O. Brüggemann, W. Berger, B. K. Keppler, P. Heffeter, Teasdale, Ian %J Macromolecular bioscience, "Macromolecular Pt (IV) prodrugs from poly (organo) phosphazenes" **2016**, 16, 1239.
- [132] a) S. Suárez-Suárez, G. A. Carriedo, A. Presa Soto, "Reversible Morphological Evolution of Responsive Giant Vesicles to Nanospheres by the Self-Assembly of Crystalline-b-Coil Polyphosphazene Block Copolymers" **2016**, 22, 4483; b) C. Zheng, X. Yao, L. Qiu, "Novel Polymeric Vesicles with pH-Induced Deformation Character for Advanced Drug Delivery" **2011**, 11, 338.
- [133] K. E. Broaders, S. Grandhe, J. M. J. Fréchet, "A Biocompatible Oxidation-Triggered Carrier Polymer with Potential in Therapeutics", *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 756.
- [134] a) J. Liu, Y. Pang, J. Chen, P. Huang, W. Huang, X. Zhu, D. Yan, "Hyperbranched polydiselenide as a self assembling broad spectrum anticancer agent", *Biomaterials* **2012**, 33, 7765; b) X. Du, Y. Sun, M. Zhang, J. He, P. Ni, "Polyphosphoester-Camptothecin Prodrug with Reduction-Response Prepared via Michael Addition Polymerization and Click Reaction", *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, 9, 13939.
- [135] R. Kyungeyeol, K. Chiwan, "Touch sensitive device and disply device including the same. Espacenet".
- [136] a) H. Hui, T. Aruna, "Lithium-Sulfur Battery containing an electrode-protecting layer"; b) H. Hui, L. Chueh, "Fast-chargeable Lithium Battery. Espacenet".

- [137] T. Ryo, "Manufacturing of electrolytic membrane with cationic or anionic ion conducting capability comprising crosslinked inorganic/organic hybrid electrolyte in a porous support and articles comprising the same".
- [138] Y. Akgöl, C. Hofmann, Y. Karatas, C. Cramer, H.-D. Wiemhöfer, M. Schönhoff, "Conductivity Spectra of Polyphosphazene-Based Polyelectrolyte Multilayers", *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 8532.
- [139] a) M. Grünebaum, M. M. Hiller, S. Jankowsky, S. Jeschke, B. Pohl, T. Schürmann, P. Vettikuzha, A.-C. Gentschev, R. Stolina, R. Müller et al., "Synthesis and electrochemistry of polymer based electrolytes for lithium batteries", *Progress in Solid State Chemistry* **2014**, *42*, 85; b) N. Kaskhedikar, J. Paulsdorf, M. Burjanadze, Y. Karatas, B. Roling, H. D. Wiemhöfer, "Polyphosphazene based composite polymer electrolytes", *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 2699.
- [140] H. R. Allcock, P. E. Austin, T. X. Neenan, J. T. Sisko, P. M. Blonsky, D. F. Shriver, "Polyphosphazenes with etheric side groups. prospective biomedical and solid electrolyte polymers", *Macromolecules* **1986**, *19*, 1508.
- [141] a) H. R. Allcock, R. Ravikiran, S. J. M. O'Connor, "Effect of Oligo(ethyleneoxy)cyclotriphosphazenes, Tetraglyme, and Other Small Molecules on the Ionic Conductivity of the Poly[bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazene] (MEEP)/Lithium Triflate System", *Macromolecules* **1997**, *30*, 3184; b) G. BRUSATIN, M. GUGLIELMI, R. de JAEGER, G. FACCHIN, M. GLERIA, M. MUSIANI, "Sol-gel hybrid materials based on hydroxylated poly[bis(methoxy-ethoxy-ethoxy)phosphazene] and silica. a ceramic ionic conductor", *Journal of Materials Science* **1997**, *32*, 4415.
- [142] T. A. Luther, F. F. Stewart, J. L. Budzien, R. A. LaViolette, W. F. Bauer, M. K. Harrup, C. W. Allen, A. Elayan, "On the Mechanism of Ion Transport through Polyphosphazene Solid Polymer Electrolytes. NMR, IR, and Raman Spectroscopic Studies and Computational Analysis of <sup>15</sup>N-Labeled Polyphosphazenes", *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 3168.
- [143] A. Laschewsky, "Recent trends in the synthesis of polyelectrolytes", *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2012**, *17*, 56.
- [144] B. Bingöl, W. H. Meyer, M. Wagner, G. Wegner, "Synthesis, Microstructure, and Acidity of Poly(vinylphosphonic acid)" **2006**, *27*, 1719.
- [145] A. Madl, S. Spange, "Synthesis and application of oligo(vinylamine)" **2000**, *161*, 149.
- [146] W. Jaeger, J. Bohrisch, A. Laschewsky, "Synthetic polymers with quaternary nitrogen atoms—Synthesis and structure of the most used type of cationic polyelectrolytes", *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 511.
- [147] J. E. Coughlin, A. Reisch, M. Z. Markarian, J. B. Schlenoff, "Sulfonation of polystyrene. Toward the "ideal" polyelectrolyte", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2013**, *51*, 2416.

- [148] H. Jang, S. C. Sutradhar, J. Yoo, J. Ha, J. Pyo, C. Lee, T. Ryu, W. %J. E. Kim, "Synthesis and characterization of sulfonated poly (phenylene) containing a non-planar structure and dibenzoyl groups" **2016**, 9, 115.
- [149] a) R. Gutru, S. G. Peera, S. D. Bhat, A. K. Sahu, "Synthesis of sulfonated poly(bis(phenoxy)phosphazene) based blend membranes and its effect as electrolyte in fuel cells", *Solid State Ionics* **2016**, 296, 127; b) H. J. Park, H. Y. Heo, S. C. Lee, M. Park, S.-S. Lee, J. Kim, Chang, Ji Young %J Journal of Inorganic, O. Polymers, Materials, "Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Water with Polyphosphazene Polyelectrolyte" **2006**, 16, 359; c) R. Wycisk, P. N. Pintauro, "Sulfonated polyphosphazene ion-exchange membranes", *Journal of Membrane Science* **1996**, 119, 155.
- [150] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, "Click Chemistry. Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions" **2001**, 40, 2004.
- [151] C. E. Hoyle, C. N. Bowman, "Thiol–Ene Click Chemistry" **2010**, 49, 1540.
- [152] A. Gress, A. Völkel, H. Schlaad, "Thio-Click Modification of Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline]", *Macromolecules* **2007**, 40, 7928.
- [153] C. E. Hoyle, A. B. Lowe, C. N. Bowman, "Thiol-click chemistry. a multifaceted toolbox for small molecule and polymer synthesis", *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, 1355.
- [154] M. J. Kade, D. J. Burke, C. J. Hawker, "The power of thiol-ene chemistry" **2010**, 48, 743.
- [155] H. Shih, A. K. Fraser, C.-C. Lin, "Interfacial Thiol-ene Photoclick Reactions for Forming Multilayer Hydrogels", *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, 5, 1673.
- [156] R. L. A. David, J. A. Kornfield, "Facile, Efficient Routes to Diverse Protected Thiols and to Their Deprotection and Addition to Create Functional Polymers by Thiol–Ene Coupling", *Macromolecules* **2008**, 41, 1151.
- [157] Y.-C. Qian, X.-J. Huang, C. Chen, N. Ren, X. Huang, Z.-K. Xu, "A versatile approach to the synthesis of polyphosphazene derivatives via the thiol–ene reaction" **2012**, 50, 5170.
- [158] D. D. Macdonald, "Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta* **2006**, 51, 1376.
- [159] M. E. Orazem, *Electrochemical impedance spectroscopy. The Electrochemical Society series*, **2017**, Hoboken, New Jersey.
- [160] F. Scholz, *Electroanalytical methods*, Springer, **2010**.
- [161] D. A. Harrington, P. van den Driessche, "Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta* **2011**, 56, 8005.
- [162] J. R. Macdonald, E. %J. H. Barsoukov, "Impedance spectroscopy. theory, experiment, and applications" **2005**, 1, 1.
- [163] A. Parthasarathy, "The Platinum Microelectrode/Nafion Interface. An Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Oxygen Reduction Kinetics and Nafion Characteristics", *Journal of The Electrochemical Society* **1992**, 139, 1634.

- 
- 
- [164] K. S. Cole, R. H. Cole, "Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics" **1941**, 9, 341.
- [165] O. Clemens, Des Saarlandes, Universität, SciDok - Der Wissenschaftsserver der Universität des Saarlandes, **2011**.
- [166] N. Dietrich, Des Saarlandes, Universität, SciDok - Der Wissenschaftsserver der Universität des Saarlandes, **2007**.
- [167] J. Werner, "Origin of curved Arrhenius plots for the conductivity of polycrystalline semiconductors", *Solid State Phenomena*, 37.
- [168] M. Armand, "Polymers with Ionic Conductivity" **1990**, 2, 278.
- [169] D. Baril, C. Michot, M. Armand, "Electrochemistry of liquids vs. solids. Polymer electrolytes", *Solid State Ionics* **1997**, 94, 35.
- [170] *DURAN Laborglas Katalog*, **2020**.
- [171] H. R. Allcock, D. T. Welna, A. E. Maher, "Single ion conductors—polyphosphazenes with sulfonimide functional groups", *Solid State Ionics* **2006**, 177, 741.
- [172] V. S. Papkov, M. I. Buzin, S. S. Bukalov, M. N. Il'ina, M. A. Shcherbina, S. N. Chvalun, "Kinetics of Inverse Melting/Crystallization of Poly(dialkoxyposphazenes)", *Crystal Growth & Design* **2019**, 19, 3722.
- [173] R. Gutru, S. G. Peera, S. D. Bhat, A. K. Sahu, "Synthesis of sulfonated poly(bis(phenoxy)phosphazene) based blend membranes and its effect as electrolyte in fuel cells", *Solid State Ionics* **2016**, 296, 127.
- [174] S. Yang, B. Yan, J. Wu, L. Lu, K. Zeng, "Temperature-Dependent Lithium-Ion Diffusion and Activation Energy of  $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$  Thin-Film Cathode at Nanoscale by Using Electrochemical Strain Microscopy", *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, 9, 13999.
- [175] S. Ohta, T. Kobayashi, J. Seki, T. Asaoka, "Electrochemical performance of an all-solid-state lithium ion battery with garnet-type oxide electrolyte", *Journal of Power Sources* **2012**, 202, 332.
- [176] K. Takada, M. Tansho, I. Yanase, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, S. Kondo, M. Watanabe, "Lithium ion conduction in  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ", *Solid State Ionics* **2001**, 139, 241.
- [177] Harry R. Allcock, Mark E. Napierala, David L. Olmeijer, Scott A. Best, and Kenneth M. Merz, "Ionic Conduction in Polyphosphazene Solids and Gels:  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , and  $^{15}\text{N}$  NMR Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulations".
- [178] H. R. Allcock, M. E. Napierala, D. L. Olmeijer, S. A. Best, K. M. Merz, "Ionic Conduction in Polyphosphazene Solids and Gels.  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , and  $^{15}\text{N}$  NMR Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulations", *Macromolecules* **1999**, 32, 732.

---

## 8. Abbildungsverzeichnis

---

<b>Abbildung 1:</b> Illustration des Beitrags von WHITTINGHAM et al., GOODENOUGH et al. und YOSHINO et al. zur Lithiumionenbatterie, dargestellt anhand von Struktureinheiten von Titandisulfid (links), Lithiumcobaltdioxid (mitte) und Graphit (rechts). ....	1
<b>Abbildung 2:</b> Schematischer Aufbau einer Batteriezelle, bestehend aus Kathode, Anode, Stromableiter, Separator und Elektrolyt. ....	6
<b>Abbildung 3:</b> Schematischer Aufbau einer auf dem Interkalationsprinzip basierenden Lithiumionensekundärzelle. In rot sind die Prozesse des Ladevorgangs, in blau die des Entladevorgangs dargestellt. In Anlehnung an Literatur <sup>[21]</sup> . ....	8
<b>Abbildung 4:</b> Chemische Strukturen der in Polymerelektrolyten als Matrix einsetzbaren Polymere. Aufgeführt sind Polyethylenoxid (PEO), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyacrylnitril (PAN) und Polyvinylidenfluorid (PVDF). ....	12
<b>Abbildung 5:</b> Koordination von Lithiumionen in PEO, vereinfachte schematische Darstellung anhand eines Dimethoxytetraethylenglykol. Ein Lithiumion wird im Mittel von drei Sauerstoffatomen komplexiert. <sup>[67]</sup> ....	13
<b>Abbildung 6:</b> Chemische Strukturen verschiedener Leitsalze. Beispielhaft sind Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid (LiTFSI), Lithiumbis(oxalato)borat (LiBOB), Lithiumhexafluorophosphat (LiPF <sub>6</sub> ), Lithiumtrifluormethansulfonat (LiTf) und Lithiumperchlorat (LiClO <sub>4</sub> ) aufgeführt. <sup>[68,33]</sup> ....	13
<b>Abbildung 7:</b> Darstellung der Stabilisierung des dotierten PEDOT durch die anionischen Gruppen des PSS. Bei der Dotierung des PEDOT entstehen lokal Radikale und kationische Ladungen am Thiophen-Ring. ....	17
<b>Abbildung 8:</b> Darstellung von Polydichlorphosphazen <b>2</b> aus Hexachlorcyclotriphosphazen <b>1</b> . Die Reaktion erfolgt in evakuierten Glasgeräten bei 250 °C bei einer Reaktionsdauer zwischen 8 und 24 Stunden. ....	20
<b>Abbildung 9:</b> Darstellung der Lithiumionenkoordination im Poly[bis(2-methoxyethoxy)2-ethoxy]-phosphazen] (MEEP). Die Koordination des Kations erfolgt sowohl über die Sauerstoffatome der Etherfunktion, als auch über die im Rückgrat enthaltenen polarisierten Stickstoffatome. <sup>[142]</sup> ....	27
<b>Abbildung 10:</b> Beispielhafte Darstellung von funktionalen Polymeren durch Entschützung der funktionellen Gruppen, anhand der Esterspaltung von Polydimethylvinylphosphonat (PDMVP) zu Polyvinylphosphonsäure (PVPA) und der Amidspaltung von Polyvinylamid zu Polyvinylamin (PVAm). <sup>[144,145]</sup> ....	28
<b>Abbildung 11:</b> Quarternisierung von Poly-4-vinylpyridin mit Methyljodid. <sup>[146]</sup> ....	29
<b>Abbildung 12:</b> Synthese von Polystyrolsulfonat aus Polystyrol durch den Einsatz von a) konzentrierter Schwefelsäure und Wärme, b) konzentrierter Schwefelsäure katalysiert durch Silberkationen, c) gasförmiges Schwefeltrioxid, d) Chlorsulfonsäure und e) Acetylsulfonsäure. <sup>[147]</sup> ....	29

<b>Abbildung 13:</b> Darstellung der für die Polymerisationsreaktionen verwendeten Apparatur, bestehend aus Magnetrührer, Aluminiumheizblock mit Temperaturfühler und Heizpatronen, Ampulle, Magnetrührkern und Temperatursteuereinheit. ....	42
<b>Abbildung 14:</b> Darstellung der Molmassenverteilung des MEEPs das aus PDGP aus einer rein thermischen Polymerisation synthetisiert wurde. Verwendet wurde ein SEC-Setup mit DMF als Eluent und LiBr als Dekomplexierungsagens. Zur Kalibration wurden PMMA-Standards eingesetzt. ....	44
<b>Abbildung 15:</b> Darstellung eines typischen $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des MEEPs aus thermischer Polymerisation. Zuordnung: $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung 3,28 (1- $\text{CH}_3$ ), 3,4-3,7 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 3,9-4,14 (m, 3- $\text{CH}_2$ ). ....	45
<b>Abbildung 16:</b> Typisches $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K) des MEEPs aus rein thermischer Polymerisation. Das Signal bei -8 ppm wird dem alkoholsubstituierten Phosphoratom des Polymerrückgrats zugeordnet. Das Signal bei 18 ppm wird dem alkoholsubstituierten Phosphoratom des Trimers zugeordnet. ....	45
<b>Abbildung 17:</b> Auswertung der EDX-Messungen an der Innenseite der Glasampulle. Der Boden der Ampulle wurde hierzu abgetrennt und mit Aluminiumklebeband leitend mit dem REM-Probenhalter verbunden, um eine Oberflächenaufladung des Glases zu minimieren. Die Messung zeigt, dass im Vergleich zur Messung der Außenseite ( <b>Abbildung 18</b> ) eine erhöhte Konzentration an Aluminium und Chlor an den optisch veränderten Stellen im Glas vorliegt. ....	47
<b>Abbildung 18:</b> Auswertung der EDX-Messungen an der Außenseite der Glasampulle. Der Boden der Ampulle wurde hierzu abgetrennt, mit Aluminiumklebeband leitend mit dem REM-Probenhalter verbunden, um eine Oberflächenaufladung des Glases zu minimieren. Es sind die für Borosilikatglas erwarteten Signale für Sauerstoff, Natrium, Aluminium und Silizium nachweisbar. Bor kann aufgrund der niedrigen molaren Masse nicht detektiert werden. ....	47
<b>Abbildung 19:</b> Darstellung der Molmassenverteilung des MEEPs in DMF/LiBr, das aus PDGP aus einer katalytischen Polymerisation synthetisiert wurde (rot). Zum Vergleich ist auch die in <b>Abbildung 14</b> dargestellte Molmassenverteilung des mittels rein thermischer Polymerisation hergestellten MEEP aufgetragen (schwarz). ....	50
<b>Abbildung 20:</b> Darstellung eines typischen $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des MEEPs aus katalytisch-thermischer Polymerisation. Zuordnung: $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung 3,28 (1- $\text{CH}_3$ ), 3,4-3,7 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 3,9-4,14 (m, 3- $\text{CH}_2$ ). ....	51
<b>Abbildung 21:</b> Typisches $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des MEEP aus katalytisch thermischer Polymerisation. Das Signal bei -8 ppm wird dem alkoholsubstituierten Phosphoratom des Polymerrückgrats zugeordnet. ....	52
<b>Abbildung 22:</b> Darstellung der molekularen Struktur des Poly[bis-(2-methoxyethoxy)(2-ethoxy)phosphazens]s MEEP. ....	55



<b>Abbildung 23:</b> Ausschnitt des Thermogramms der DSC-Messung des Poly[bis-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy)phosphazenen] MEEP. Die dargestellte Kurve entspricht einem Ausschnitt des zweiten Heizlaufs von -100 °C bis 30 °C der Messungen unter Stickstoff mit einer Heizrate von 20 K min <sup>-1</sup> , exotherme Vorgänge werden als positive Peaks dargestellt (2.HL; -120 °C – 150 °C; N <sub>2</sub> ; 20 Kmin <sup>-1</sup> ; exo ^). Es kann eine Glasübergangstemperatur mit Relaxationsphänomen bei einer Temperatur von T <sub>g</sub> (MEEP) = -76 °C nachgewiesen werden. Das Thermogramm zeigt keine Schmelztemperatur, das Polymer ist im gemessenen Temperaturbereich als vollkommen amorph einzuordnen. ....	55
<b>Abbildung 24:</b> Thermogramm der TGA-Messung des Poly[bis-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen] MEEP im Temperaturbereich von 30 °C bis 600 °C unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K min <sup>-1</sup> . Der Verlauf des Massenverlusts weist eine definierte Stufe mit einer Ausprägung von 65 % bei einer Temperatur von 250 °C auf. Im weiteren Verlauf erfolgt ein Abbau um weitere 18 % der Gesamtmasse. Bei der Maximaltemperatur von 600 °C verbleibt somit ein Rest von ca. 17 %, der als graphitfarben und aufgebläht beschrieben werden kann.....	56
<b>Abbildung 25:</b> Darstellung der molekularen Struktur des Poly[bis-(phenoxy)phosphazenen] PhOP.....	57
<b>Abbildung 26:</b> Ausschnitt des Thermogramms der DSC-Messung des Poly[bis-(phenoxy)phosphazenen]s PhOP. Die dargestellte Kurve entspricht dem zweiten Heizlauf von -20 °C bis 130 °C der Messungen unter Stickstoff mit einer Heizrate von 20 K min <sup>-1</sup> , exotherme Vorgänge werden als positive Peaks dargestellt (2.HL; -120 °C – 150 °C; N <sub>2</sub> ; 20 Kmin <sup>-1</sup> ; exo ^). Es kann eine Glasübergangstemperatur von T <sub>g</sub> (PhOP) = 0 °C nachgewiesen werden. Das Thermogramm zeigt weiterhin einen endothermen Vorgang, der einem Schmelzbereich zwischen T <sub>m</sub> (PhOP) = 90 - 108 °C zugeordnet werden kann. Dieses Polymer ist demnach teilkristallin. ....	58
<b>Abbildung 27:</b> Thermogramm der TGA-Messung des Poly[bis-(phenoxy)phosphazenen]s PhOP im Temperaturbereich von 30 °C bis 600 °C unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von K min <sup>-1</sup> (30-600 °C; N <sub>2</sub> ; 10 K min <sup>-1</sup> ). Der Verlauf des Massenverlusts weist eine definierte Stufe mit einer Ausprägung von 41 % bei einer Temperatur von 300 °C auf. Im weiteren Verlauf erfolgt ein Abbau um weitere 21 % der Gesamtmasse. Bei der Maximaltemperatur von 600 °C verbleibt somit ein Rest von ca. 40 %, der als graphitfarben und aufgebläht beschrieben werden kann.....	58
<b>Abbildung 28:</b> Darstellung der Molmassenverteilung des PhOP aus rein thermischer Polymerisation in zwei verschiedenen SEC-Systemen bestimmt. Die schwarze Kurve wurde durch Messung in THF als Eluent und Kalibration anhand eines PS-Standards ermittelt. Die rote Kurve entstammt derselben Messung jedoch mit MALLS-Detektion, die blaue Kurve einer Messung mit DMF/LiBr als Eluent und wurde relativ zu PMMA-Standards bestimmt. Zu beachten ist, dass das THF-System eine obere Ausschlussgrenze von 10 <sup>7</sup> g mol <sup>-1</sup> aufweist und im DMF System die Ausschlussgrenze bei 10 <sup>6</sup> g mol <sup>-1</sup> liegt. Die zugehörigen Elugramme sind dem Anhang zu entnehmen.....	59
<b>Abbildung 29:</b> Darstellung der molekularen Struktur des Poly[(phenoxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen] PhO-MEEP. ....	62

<b>Abbildung 30:</b> Darstellung der Molmassenverteilung des PhO-MEEPs mit 25 % Phenoxyanteil (schwarz) und des PhO-MEEPs mit 50 % Phenoxyanteil (rot). Verwendet wurde das SEC-Setup mit einem Eluentensystem aus DMF und LiBr. ....	62
<b>Abbildung 31:</b> Darstellung der $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der PhO-MEEP-Polymere. Zuordnung: $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,1 (1- $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,5 (m, 3- $\text{CH}_2$ ), 7,2-6,7 (m, 4-arom.), 3,67 ppm (THF).....	63
<b>Abbildung 32:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der PhO-MEEP Polymere, aufgetragen ist das Polymer mit 25 % Phenoxygruppen (schwarz, oben) und das Polymer mit 50 % Phenoxygruppen (rot, unten). Die auftretenden Signale sind den Phosphoratomen mit 2 Oligoethereinheiten (-10 ppm) einer Oligoether- und einer Phenoxyeinheit (-15 ppm) und mit 2 Phenoxyeinheiten (-22 ppm) zuzuordnen. ....	64
<b>Abbildung 33:</b> Thermogramme der phenoxy-modifizierten MEEP-artigen Polymere (2.HL; -120 °C – 150 °C; $\text{N}_2$ ; 20 K/min; exo ^). Es ist das Thermogramm der Polymer mit 25 % (schwarz) und 50 % (rot) Phenoxyeinheiten dargestellt. ....	65
<b>Abbildung 34:</b> Darstellung der molekularen Struktur des Poly[(Lithium[(trifluoromethyl)sulfonyl]-benzolsulfonamid-N-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen] LiTFSI-MEEP. ....	66
<b>Abbildung 35:</b> Darstellung der Molmassenverteilung des LiTFSI-MEEPs mit 45 % 4-HNTFS-Anteil (schwarz) und mit 65 % 4-HNTFS-Anteil (rot). Verwendet wurde das SEC-Setup mit einem Eluentensystem aus DMF und LiBr. Die Kalibrierung des Systems erfolgte anhand von PMMA-Standards. ....	66
<b>Abbildung 36:</b> $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der beiden LiTFSI-MEEP Polymere. Zuordnung: $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,28 (1- $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,9 (m, 3- $\text{CH}_2$ ), 7,23-6,55 (aromatic, 4-CH) ppm, 7,80-7,40 (aromatic, 5-CH), 3,67 ppm (THF).....	67
<b>Abbildung 37:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der beiden LiTFSI-MEEP Polymere. Das Spektrum des Polymers mit 48 % 4-HNTFS (schwarz) zeigt mehrere breite Peaks, die auch im Polymer mit 65 % 4-HNTFS (rot) wiedererkannt werden. Die Form der Peaks und die Lage (-10 bis -22,5 ppm) ist typisch für <i>Backbone</i> -Phosphoratome der Polyphosphazene mit aromatischen Substituenten. Im roten Spektrum ist weiterhin ein Peak bei einer chemischen Verschiebung von 9 ppm, dieser wird Resten an analog zum Polymer substituiertem HCP zugeordnet. ....	68
<b>Abbildung 38:</b> Thermogramme der beiden LiTFSI-MEEP-Polymere 2.HL; -120 °C – 150 °C; $\text{N}_2$ ; 20 K min $^{-1}$ ; exo ^). Dargestellt ist das Polymer mit einem 4-HNTFS-Anteil von 48 % (schwarz) und von 64 % (rot) aufgetragen. Es zeigt sich, dass durch den Einbau des aromatischen Substituenten mit ionischer Gruppe eine erhebliche Erhöhung der Glasübergangstemperatur im Vergleich zum MEEP einhergeht. ....	69
<b>Abbildung 39:</b> Darstellung der molekularen Struktur des Poly[(10-Undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen] UMEEP.....	70



- Abbildung 40:** Darstellung der Molmassenverteilungen der verschieden undecenolmodifizierten MEEP-artigen Polymere UMEEP. Aufgetragen sind das Polymer mit 28 % (schwarz), 52 % (rot) und 66 % (blau) Anteil 10-Undecen-2-ol. Auffallend ist die niedrigere Molmasse des UMEEP mit dem höchsten Undecenolanteil. Dies ist auf intramolekulare Wechselwirkungen des Polymers zurückzuführen, die Analyse mit dem gewählten SEC-System ist so nicht möglich. Verwendet wurde das SEC-Setup mit einem Eluentensystem aus DMF und LiBr und Kalibration gegen PMMA-Standards. .... 71
- Abbildung 41:** Darstellung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der UMEEP-Polymere. Zuordnung:  $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 1,5-1,2 (m, 1- $\text{CH}_2$ ), 2,02-1,92 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 3,28 (3- $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m, 4- $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,9 (m, 5- $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,8 (m, 6- $\text{CH}_2$ ), 5,83-5,66 (m, 7-CH) ppm. 2,38 ppm (Wasser), 1,76 und 3,67 ppm (THF). .... 72
- Abbildung 42:** Darstellung von Ausschnitten der Thermogramme der undecenoxymodifizierten MEEP-Polymere UMEEP (2.HL; -120 °C – 150 °C;  $\text{N}_2$ ; 20 K  $\text{min}^{-1}$ ; exo ^). Aufgetragen sind das Polymer mit 28 % (schwarz), 52 % (rot) und 66 % (blau) Undecenoxyeinheiten. .... 73
- Abbildung 43:** Darstellung der molekularen Struktur des Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] AMEEP. .... 75
- Abbildung 44:** Darstellung der Molmassenverteilungen der verschieden allylalkoholmodifizierten MEEP-artigen Polymere AMEEP. Aufgetragen sind das Polymer mit 33 % (schwarz), 52 % (rot) und 82 % (blau) Anteil 2-Propen-1-ol. Auffallend ist die niedrigere Molmasse des AMEEP mit dem höchsten Allylalkoholanteil. Dies ist auf ein kleineres hydrodynamisches Volumen der Polymerkette im Vergleich zu den übrigen Polymeren zurückzuführen. Verwendet wurde das SEC-Setup mit einem Eluentensystem aus DMF und LiBr und Kalibration gegen PMMA-Standards. .... 76
- Abbildung 45:** Darstellung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der AMEEP-Polymere. Zuordnung:  $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,20 (1- $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 4,1-3,9 (m, 3- $\text{CH}_2$ ), 4,5-4,3 (m, 4- $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,9 (m, 5-CH), 5,3-5,1 (m, 6-CH), 5,9-5,7 (m, 7-CH) ppm. 2,38 ppm (Wasser), 1,65 und 3,67 ppm (THF). .... 77
- Abbildung 46:** Darstellung der Thermogramme der allylalkoholmodifizierten MEEP-Polymere AMEEP (2.HL; -120 °C – 150 °C;  $\text{N}_2$ ; 20 K  $\text{min}^{-1}$ ; exo ^). Aufgetragen sind das Polymer mit 33 % (schwarz), 52 % (rot) und 82 % (blau) Allylalkoholeinheiten. Für alle Polymere wurde eine Glasübergangstemperatur von  $T_g$  (AMEEP) = - 74 °C nachgewiesen. .... 78
- Abbildung 47:** Darstellung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren eines PhOP-Polymers und des daraus synthetisierten SPhOP-Polymers.  $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung (schwarz) = 6,8-6,5 (m-arom., 5H) ppm.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung (rot) = 7,0-6,0 (m-Aromat, 2H), 7,0-7,5 (m-arom. neben  $\text{SO}_3\text{H}$ , 2H) ppm. .... 81

- Abbildung 48:** Darstellung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren eines PhO-MEEP 25/75-Polymers und des daraus synthetisierten sulfonierten Derivats.  $^{31}\text{P}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung (schwarz) = -10 (Phosphoratome mit 2 Oligoethereinheiten), -13 (Phosphoratome mit 1 Oligoether- und einer Phenoxyeinheit) ppm. Die Signale im Spektrum des Produkts (rot) werden aufgrund der Lage im Bereich um 0 ppm den Abbauprodukten (verschiedene Phosphorsäurederivate) zugeordnet. .... 82
- Abbildung 49:** Darstellung der Molmassenverteilungen des PhO-MEEP 25/75 vor (schwarz) und nach der Sulfonierung bei 70 °C (rot) und bei 100 °C (blau). Verwendet wurde das SEC-Setup mit einem Eluentensystem aus DMF und LiBr und Kalibration gegen PMMA-Standards. .... 83
- Abbildung 50:** Darstellung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des PhO-MEEP 25/75-Polymers und der Sulfonierungsprodukte. Das Spektrum des Ausgangspolymers (schwarz) wurde in THF- $d_8$  und die Spektren der Derivate (rot/blau) in  $\text{D}_2\text{O}$  aufgenommen Zuordnung:  $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,1 (1- $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,5 (m, 3- $\text{CH}_2$ ), 7,2-6,7 (m, 4-arom.), 3,67 ppm (THF), 4,7 ppm ( $\text{H}_2\text{O}$ ). .... 84
- Abbildung 51:** Darstellung der Molmassenverteilungen des PhO-MEEP 50/50 vor (schwarz) und nach der Sulfonierung bei 70 °C (rot). Verwendet wurde das SEC-Setup mit einem Eluentensystem aus DMF und LiBr und Kalibration gegen PMMA-Standards. .... 85
- Abbildung 52:** Darstellung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des PhO-MEEP 50/50-Polymers und des Sulfonierungsprodukts. Zuordnung:  $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,1 (1- $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,5 (m, 3- $\text{CH}_2$ ), 7,2-6,7 (m, 4-arom.), 3,67 ppm (THF). .... 86
- Abbildung 53:** Darstellung der Molmassenverteilungen des PhO-TFEP 50/50 vor (schwarz) und nach der Sulfonierung bei 70 °C (rot). Verwendet wurde das Setup mit einem Eluentensystem aus DMF und LiBr und Kalibration gegen PMMA-Standards. .... 87
- Abbildung 54:** Darstellung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des PhO-TFEP 50/50-Polymers und des Sulfonierungsprodukts. Zuordnung:  $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 4,25-3,75 (1- $\text{CH}_2$ ), 7,1-6,7 (m, 2-arom., 5H), 7,2-7,1 (m, 3-arom. neben  $\text{SO}_3\text{H}$ , 2H) 7,6-7,3 (m, 3-arom. neben  $\text{SO}_3\text{H}$ , 2H) 3,67 ppm (THF). .... 88
- Abbildung 55:** Darstellung der Thermogramme der PhOP-Polymere PhO-MEEP und PhO-TFEP (2.HL; -120 °C – 150 °C;  $\text{N}_2$ ; 20  $\text{Kmin}^{-1}$ ; exo ^). Aufgetragen sind das Polymer mit 25 % Phenoxyeinheiten vor (schwarz, durchgezogen) und nach (schwarz, gepunktet) der Sulfonierung, ebenso das Polymer mit 50 % Phenoxeinheiten vor (rot, durchgezogen) und nach (rot, gepunktet) der Sulfonierung. Das Polymer mit 50 % Trifluorethoxyanteil ist ebenfalls vor (blau, durchgezogen) und nach (blau; gepunktet) der Sulfonierung gezeigt. Es zeigt sich, dass bei allen Polymeren eine Zunahme der Glasübergangstemperatur durch das Anbringen der Sulfonsäuregruppen detektiert werden kann. .... 89

<b>Abbildung 56:</b> Vergleich der $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Grundpolymers mit ca. 25 % Undecenoxyeinheiten (schwarz) mit den mittels Thiol-Click-Reaktion zum Carboxylat (rot) und zum Sulfonat (blau) umgesetzten Polymere. Die Zuordnung entspricht der des Grundpolymers aus 4.3.3.. Das Spektrum des Grundpolymers wurde in d-THF, die Spektren der funktionalisierten Polymere in $\text{D}_2\text{O}$ als Lösungsmittel aufgenommen. Die neu auftretenden Signale im Bereich zwischen 2,0 und 2,8 ppm sind den Protonen der $\text{CH}_2$ -Gruppen des 3-Mercaptopropionsäurerestes (rot) bzw. des Natrium-3-mercaptop-1-propansulfonatrestes (blau) zuzuordnen. ....	91
<b>Abbildung 57:</b> Darstellung der Thermogramme des undecenolmodifizierten MEEP-Polymers mit einem Undecenoxyanteil von 28 % (UMEEP 25/75) vor und nach den Umsetzungen mittels Thiol-Ene-Clickreaktion. Aufgetragen sind das Grundpolymer (schwarz), das carboxylat- (rot) und das sulfonatfunktionalisierte (blau) Polymer (2.HL; $-120\text{ }^\circ\text{C} - 150\text{ }^\circ\text{C}$ ; $\text{N}_2$ ; $20\text{ Kmin}^{-1}$ ; exo ^).	92
<b>Abbildung 58:</b> Vergleich der $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Grundpolymers mit 48 % Undecenoxyeinheiten (schwarz) mit den mittels Thiol-Click-Reaktion zum Carboxylat (rot) und zum Sulfonat (blau) umgesetzten Polymere. Die Zuordnung entspricht der des Grundpolymers aus 4.3.3.. Das Spektrum des Grundpolymers und des UMEEP 45/55 wurde in THF, die Spektren des sulfonatfunktionalisierten Polymers in $\text{D}_2\text{O}$ als Lösungsmittel aufgenommen. Die Signale im Bereich zwischen 2,0 und 2,8 ppm sind den Protonen der $\text{CH}_2$ -Gruppen des 3-Mercaptopropionsäurerestes (rot) bzw. des Natrium-3-mercaptop-1-propansulfonatrestes (blau) zuzuordnen.....	93
<b>Abbildung 59:</b> Darstellung der Thermogramme des undecenolmodifizierten MEEP-Polymers mit einem Undecenoxyanteil von 52 % (UMEEP 50/50) vor und nach den Umsetzungen mittels Thiol-Ene-Clickreaktion. Aufgetragen sind das Grundpolymer (schwarz), das carboxylat- (rot) und das sulfonatfunktionalisierte (blau) Polymer (2.HL; $-120\text{ }^\circ\text{C} - 150\text{ }^\circ\text{C}$ ; $\text{N}_2$ ; $20\text{ Kmin}^{-1}$ ; exo ^).	94
<b>Abbildung 60:</b> Vergleich der $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Grundpolymers mit 65 % Undecenoxyeinheiten (schwarz) mit den mittels Thiol-Click-Reaktion zum Carboxylat (rot) und zum Sulfonat (blau) umgesetzten Polymere. Die Zuordnung entspricht der des Grundpolymers aus 4.3.3.. Das Spektrum des Grundpolymers wurde in THF, die Spektren der funktionalisierten Polymere in $\text{D}_2\text{O}$ als Lösungsmittel aufgenommen. Die Signale im Bereich zwischen 2,0 und 2,8 ppm sind den Protonen der $\text{CH}_2$ -Gruppen des 3-Mercaptopropionsäurerestes (rot) bzw. des Natrium-3-mercaptop-1-propansulfonatrestes (blau) zuzuordnen. ....	95
<b>Abbildung 61:</b> Darstellung der Thermogramme des undecenolmodifizierten MEEP-Polymers mit einem Undecenoxyanteil von 65 % (UMEEP 65/35) vor und nach den Umsetzungen mittels Thiol-Ene-Clickreaktion. Aufgetragen sind das Grundpolymer (schwarz), das carboxylat- (rot) und das sulfonatfunktionalisierte (blau) Polymer (2.HL; $-120\text{ }^\circ\text{C} - 150\text{ }^\circ\text{C}$ ; $\text{N}_2$ ; $20\text{ Kmin}^{-1}$ ; exo ^).	96
<b>Abbildung 62:</b> Optik der Säure- und Salzform der funktionalisierten Polymere am Beispiel des UMEEP 65/35_Carboxylat. ....	97

**Abbildung 63:** Darstellung der Thermogramme des undecenolmodifizierten MEEP-Polymers mit einem Undecenoxyanteil von 65 % (UMEEP 65/35) in Form der Säure (schwarz) und des Salzes (rot). (2.HL; -120 °C – 150 °C; N<sub>2</sub>; 20 Kmin<sup>-1</sup>; exo ^)..... 97

**Abbildung 64:** Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Grundpolymers mit 33 % Propenoxyeinheiten (schwarz) mit den mittels Thiol-Click-Reaktion zum Carboxylat (rot) und zum Sulfonat (blau) umgesetzten Polymere. Die Zuordnung entspricht der des Grundpolymers aus 4.3.4. Das Spektrum des Grundpolymers wurde in THF, die Spektren der funktionalisierten Polymere in D<sub>2</sub>O als Lösungsmittel aufgenommen. Die Signale im Bereich zwischen 2,0 und 2,8 ppm sind den Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppen des 3-Mercaptopropionsäurerestes (rot) bzw. des Natrium-3-mercaptop-1-propansulfonatrestes (blau) zuzuordnen. .... 100

**Abbildung 65:** Darstellung der Thermogramme des allylalkoholmodifizierten AMEEP-Polymers mit einem Propenoxyanteil von ca. 30 % (AMEEP 30/70) vor und nach den Umsetzungen mittels Thiol-Ene-Clickreaktion. Aufgetragen sind das Grundpolymer (schwarz), das carboxylat- (rot) und das sulfonatfunktionalisierte (blau) Polymer (2.HL; -120 °C – 150 °C; N<sub>2</sub>; 20 Kmin<sup>-1</sup>; exo ^)..... 101

**Abbildung 66:** Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Grundpolymers mit 52 % Propenoxyeinheiten (schwarz) mit den mittels Thiol-Click-Reaktion zum Carboxylat (rot) und zum Sulfonat (blau) umgesetzten Polymere. Die Zuordnung entspricht der des Grundpolymers aus 4.3.4. Das Spektrum des Grundpolymers wurde in THF, die Spektren der funktionalisierten Polymere in D<sub>2</sub>O als Lösungsmittel aufgenommen. Die Signale im Bereich zwischen 2,0 und 2,8 ppm sind den Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppen des 3-Mercaptopropionsäurerestes (rot) bzw. des Natrium-3-mercaptop-1-propansulfonatrestes (blau) zuzuordnen. .... 102

**Abbildung 67:** Darstellung der Thermogramme des allylalkoholmodifizierten AMEEP-Polymers mit einem Propenoxyanteil von 52 % (AMEEP 50/50) vor und nach den Umsetzungen mittels Thiol-Ene-Clickreaktion. Aufgetragen sind das Grundpolymer (schwarz), das carboxylat- (rot) und das sulfonatfunktionalisierte (blau) Polymer (2.HL; -120 °C – 150 °C; N<sub>2</sub>; 20 Kmin<sup>-1</sup>; exo ^)..... 103

**Abbildung 68:** Vergleich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Grundpolymers mit 82 % Propenoxyeinheiten (schwarz) mit dem des mittels Thiol-Click-Reaktion zum Carboxylat (rot) umgesetzten Polymers. Die Zuordnung entspricht der des Grundpolymers aus 4.3.4. Das Spektrum des Grundpolymers wurde in THF, die Spektren des funktionalisierten Polymers in D<sub>2</sub>O als Lösungsmittel aufgenommen. Die Signale im Bereich zwischen 2,0 und 2,8 ppm sind den Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppen des 3-Mercaptopropionsäurerestes (rot) zuzuordnen..... 104

**Abbildung 69:** <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des AMEEP 80/20 nach der versuchten Umsetzung zum Sulfonat im Vergleich zum Ausgangspolymer. Zu beobachten ist das Auftreten mehrerer Peaks um 0 ppm chemische Verschiebung, das auf den Abbau des Polymers während der Umsetzung hindeutet. .... 105

<b>Abbildung 70:</b> Darstellung der Thermogramme des allylalkoholmodifizierten AMEEP-Polymers mit einem Propenoxyanteil von 82 % (AMEEP 80/20) vor und nach den Umsetzungen mittels Thiol-Ene-Clickreaktion. Aufgetragen sind das Grundpolymer (schwarz) und das carboxylatfunktionalisierte Polymer (blau) (2.HL; -120 °C – 150 °C; N <sub>2</sub> ; 20 Kmin <sup>-1</sup> ; exo ^).	106
<b>Abbildung 71:</b> Darstellung des Einflusses der Art der ionischen Gruppe und der Länge des <i>Spacers</i> auf die Glasübergangstemperatur der Polymere. In schwarz sind die Polymere mit 11 Kohlenstoffatome langem <i>Spacer</i> , in Rot die Polymere mit 3 Kohlenstoffatome langem <i>Spacer</i> aufgetragen.	107
<b>Abbildung 72:</b> Schematische Darstellung des für die Aufnahme der EI-Spektren verwendeten Messaufbaus, bestehend aus einer SwageLok <sup>®</sup> -Messzelle aus Teflon (a. – e.), der Polymerelektrolytmembran (f.), einem Ofen (g.) und einem Potentiostaten (nicht abgebildet).	109
<b>Abbildung 73:</b> Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran bestehend aus MEEP und 9 wt-% LiTFSI-Leitsalz. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei RT (schwarz), 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70 °C (blau). Die Messung bei Raumtemperatur (schwarz) ist aufgrund der Größe des Halbkreises nur angedeutet aufgeführt.	113
<b>Abbildung 74:</b> ARRHENIUS-Plot für das System aus MEEP mit 9 wt-% LiTFSI zugesetzt. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von $E_A$ (MEEP / 9% LiTFSI) = 0,72 eV.	115
<b>Abbildung 75:</b> Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran bestehend aus LiTFSI-MEEP 65/35. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei 70 °C (grün), 100 °C (schwarz) und 110 °C (rot).	116
<b>Abbildung 76:</b> Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran bestehend aus LiTFSI-MEEP 65/35 und 6 wt-% LiTFSI-Leitsalz. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei 50 °C (schwarz), 60 °C (rot), 70 °C (grün), 80 °C (blau), 90 °C (cyan), 100 °C (magenta) und 110 °C (orange).	118
<b>Abbildung 77:</b> ARRHENIUS-Plot für das System aus LiTFSI-MEEP 65/35_6 % LiTFSI. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine approximierte Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von $E_A$ (LiTFSI-MEEP_6 % LiTFSI) = 0,98 eV.	119
<b>Abbildung 78:</b> Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran bestehend aus UMEEP 25/75_Carboxylat. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei RT (schwarz), 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70°C (blau).	120

<b>Abbildung 79:</b> Auftragung der Leitfähigkeit der carboxylatfunktionalisierten UMEEP-Polymere mit einem Undecenoxyanteil von 25 % gegen die Temperatur für die Membransysteme mit und ohne LiTFSI.....	121
<b>Abbildung 80:</b> ARRHENIUS-Plot für das System aus UMEEP 25/75_Carboxylat ohne Leitsalz. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von $E_A$ (UMEEP 25/75_Carboxylat) = 0,32 eV.....	122
<b>Abbildung 81:</b> Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran bestehend aus UMEEP 25/75_Sulfonat. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei RT (schwarz), 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70°C (blau). Die Messung bei Raumtemperatur (schwarz) ist aufgrund der großen Breite des Halbkreises nur angedeutet aufgeführt..	123
<b>Abbildung 82:</b> ARRHENIUS-Plot für das System aus UMEEP 25/75_Sulfonat ohne Leitsalz. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von $E_A$ (UMEEP 25/75_Sulfonat) = 0,34 eV. ....	124
<b>Abbildung 83:</b> Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran bestehend aus UMEEP 45/55_Carboxylat. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei RT (schwarz), 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70°C (blau). Die Messung bei Raumtemperatur (schwarz) ist aufgrund der großen Breite des Halbkreises nur angedeutet aufgeführt..	125
<b>Abbildung 84:</b> ARRHENIUS-Plot für das System aus UMEEP 50/50_Carboxylat. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine approximierte Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von $E_A$ (UMEEP 50/50_Carboxylat) = 0,57 eV.....	126
<b>Abbildung 85:</b> Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran bestehend aus UMEEP 50/50_Sulfonat. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei RT (schwarz), 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70°C (blau). Die Messung bei Raumtemperatur (schwarz) ist aufgrund der großen Breite des Halbkreises nur angedeutet aufgeführt..	127
<b>Abbildung 86:</b> ARRHENIUS-Plot für das System aus UMEEP 50/50_Sulfonat. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von $E_A$ (UMEEP 50/50_Sulfonat) = 0,89 eV. ....	128
<b>Abbildung 87:</b> Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran, bestehend aus UMEEP 65/35_Carboxylat. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70°C (blau). Die Messung bei RT entfällt, da keine ausreichend große Leitfähigkeit erreicht wird um eine vollständige Messung zu ermöglichen. ....	129



- Abbildung 88:** ARRHENIUS-Plot für das System aus UMEEP 65/35\_Carboxylat. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine approximierte Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von  $E_A$  (UMEEP 65/35\_Carboxylat) = 0,52 eV..... 130
- Abbildung 89:** Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran bestehend aus UMEEP 65/35\_Sulfonat. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70°C (blau). Die Messung bei RT entfällt, da keine ausreichend große Leitfähigkeit erreicht wird, um eine vollständige Messung zu ermöglichen. .... 131
- Abbildung 90:** ARRHENIUS-Plot für das System aus UMEEP 65/35\_Sulfonat. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von  $E_A$  (UMEEP 65/35\_Sulfonat) = 0,31 eV. Da jedoch bei Raumtemperatur keine Messung durchgeführt werden kann, ist die Aktivierungsenergie im Vergleich zu den übrigen Polymeren stark fehlerbehaftet. .... 132
- Abbildung 91:** Vergleich der ARRHENIUS-Plots der UMEEP-Polymere. Aufgeführt sind die Polymere mit 25 % (schwarz), 45 % (rot) und 65 % (grün) Undecenoxyeinheiten. .... 133
- Abbildung 92:** Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran bestehend aus AMEEP 30/70\_Carboxylat. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei RT (schwarz), 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70°C (blau). .... 135
- Abbildung 93:** ARRHENIUS-Plot für das System aus UMEEP 30/70\_Carboxylat. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine approximierte Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von  $E_A$  (UMEEP 30/70\_Carboxylat) = 0,32 eV..... 136
- Abbildung 94:** Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran, bestehend aus AMEEP 30/70\_Sulfonat. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei RT (schwarz), 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70°C (blau). .... 137
- Abbildung 95:** ARRHENIUS-Plot für das System aus UMEEP 30/70\_Sulfonat. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine approximierte Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von  $E_A$  (UMEEP 30/70\_Sulfonat) = 0,46 eV. .... 138
- Abbildung 96:** Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran, bestehend aus AMEEP 50/50\_Carboxylat. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei RT (schwarz), 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70°C (blau). .... 139
- Abbildung 97:** ARRHENIUS-Plot für das System aus UMEEP 50/50\_Carboxylat. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine approximierte Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von  $E_A$  (UMEEP 50/50\_Carboxylat) = 0,62 eV..... 140

<b>Abbildung 98:</b> Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran, bestehend aus AMEEP 50/50_Sulfonat. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei RT (schwarz), 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70°C (blau).	141
<b>Abbildung 99:</b> ARRHENIUS-Plot für das System aus AMEEP 50/50_Sulfonat. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine approximierte Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von $E_A$ (AMEEP 50/50_Sulfonat) = 0,88 eV.	142
<b>Abbildung 100:</b> Darstellung der NYQUIST-Plots der EI-Spektren der Polymerelektrolytmembran, bestehend aus AMEEP 80/20_Carboxylat. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1MHz durchgeführt. Aufgetragen sind die Messungen bei 50 °C (rot), 60 °C (grün) und 70°C (blau). Die Messung bei RT entfällt, da keine ausreichend große Leitfähigkeit erreicht wird, um eine vollständige Messung zu ermöglichen.	143
<b>Abbildung 101:</b> ARRHENIUS-Plot für das System aus AMEEP 80/20_Carboxylat. Anhand der ARRHENIUS-Gleichung wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet. Es resultiert eine Aktivierungsenergie für die Lithiumleitung von $E_A$ (AMEEP 80/20_Carboxylat) = 0,90 eV.	144
<b>Abbildung 102:</b> Vergleich der ARRHENIUS-Plots der UMEEP-Polymere. Aufgeführt sind die Polymere mit 30 % (schwarz), 50 % (rot) und 80 % (grün) Propenoxyeinheiten.	145
<b>Abbildung 103:</b> Darstellung der NYQUIST-Plots des UHMW UMEEP 25/75_Carboxylat. Im Niederfrequenzbereich ist bei den Messungen keine saubere Diagonale für die blockierenden Elektroden nachweisbar. Dies ist auf die unzureichende Homogenität der Membran zurückzuführen. Die Auswertung der Spektren erfolgt durch Approximation der Breite der Halbkreise und Errechnung des zugehörigen Elektrolytwiderstands.	147
<b>Abbildung 104:</b> Darstellung der NYQUIST-Plots der Messung des oben beschriebenen Elektrode-Lithium-Elektrolyt-Elektrode Aufbaus bei Raumtemperatur. Aufgetragen ist die Messung der Probe zwei Minuten nach Kontakt zwischen Elektrolyten und Lithiummetall (rot), nach 60 Minuten (rot) und nach 7 Tagen (grün).	148
<b>Abbildung 105:</b> Darstellung der Abhängigkeit der Lithiumionenleitfähigkeit bei 50 °C von der Art des Gegenions und Anzahl der ionischen Gruppen insgesamt. In schwarz sind die Polymere mit 11 Kohlenstoffatome langem <i>Spacer</i> (UMEEP-Polymere) und in rot die Polymere mit 3 Kohlenstoffatome langem <i>Spacer</i> (AMEEP) aufgetragen. Es wurde sich für die Lithiumionenleitfähigkeiten bei 50 °C entschieden da erst bei dieser Temperatur für alle synthetisierten Polymere Werte ermittelt werden konnten.	150
<b>Abbildung 106:</b> Darstellung der zur Polymerisation des HCP verwendeten Apparatur. Der Aufbau besteht aus Magnetprüher mit Viskositätsüberwachung (a; IKA; RET control-visc), Aluminiumheizblock (b; Maßanfertigung) mit Temperaturreuerung (c; 3 Heizpatronen: Horst GmbH und d; Pt100 Temperaturreühler: Horst GmbH, e; Temperaturreuerung: Julabo LC4), Borosilikatglasampulle mit Rotaflor <sup>®</sup> -Teflonventil (f; Maßanfertigung) und Glasrührkern (g; Maßanfertigung; seltene Erden Rührkern in Quarzglas eingefasst).	157



<b>Abbildung 107:</b> Schematische Darstellung des Verfahrens zur Synthese von PDCP aus HCP. Zunächst erfolgt die Polymerisation des HCP (a), nach Aufsetzen eines tarierten Kühlfingers (b) wird das überschüssige HCP aus dem Polymer entfernt (c). Durch Wiegen des Kühlfingers kann der Umsatz der Polymerisation bestimmt werden (d).....	158
<b>Abbildung 108:</b> Versuchsaufbau für die Umsetzung des PDCP zu Polyorganophosphazenen, bestehend aus speziell angefertigtem Dreihalskolben (a) mit Hahn (b), Septum (c), Schliffstopfen (d), Rückflusskühler (e) und Olive zur Einleitung des Schutzgases (f)...	159
<b>Abbildung 109:</b> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der ersten Stufe der 4-HNTFS-Synthese. $^1\text{H}$ -NMR (THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 1,23 (t, 9H, CH <sub>3</sub> ), 3,15 (q, 6H, CH <sub>2</sub> ), 3,70 (s, 3H, CH <sub>3</sub> O), 6,83 (d, 2H, aromatic), 7,71 (d, 2H, aromatic). ....	164
<b>Abbildung 110:</b> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der zweiten Stufe der 4-HNTFS-Synthese. $^1\text{H}$ -NMR (THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 6,78 (d, 2H, aromatic), 7,74 (d, 2H, aromatic), 8,87 (s, 1H, Phenol Proton). Alle nicht mit Integralen versehenen Peaks werden eingeschlossenen Lösungsmittelresten zugeordnet. Da diese die weiteren Synthesen nicht beeinflussen, wurde auf eine weitere Aufreinigung verzichtet. ....	166
<b>Abbildung 111:</b> $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der zweiten Stufe der 4-HNTFS-Synthese. $^{13}\text{C}$ -NMR (THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 114,7 (aromatic), 120,8 (q, $^1J_{\text{CF}}=323$ Hz, CF <sub>3</sub> ), 128,5 (aromatic), 136,1 (aromatic-S), 160,7 (aromatic-O). Die nicht dem Produkt zuzuordnenden Signale entstammen den bereits im $^1\text{H}$ -NMR nachgewiesenen Lösungsmittelresten. ....	166
<b>Abbildung 112:</b> $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der zweiten Stufe der 4-HNTFS-Synthese. $^{19}\text{F}$ -NMR (THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -81,32 (s, CF <sub>3</sub> ).....	167
<b>Abbildung 113:</b> Aufbau der verwendeten Swagelok®-Messzellen, bestehend aus a. M2 Gewindeschrauben zur Kontaktierung der Elektroden, b. 1. Elektrode, bestehend aus einem Stahlbolzen, c. zwei Überwurfmuttern, d. Teflon Probenkammer mit Gewinde an beiden Enden zur Fixierung der Überwurfmuttern, e. Probe, f. 2. Elektrode in Form einer Stahlplatte mit Federaufnahme, g. Stahlfeder zur Kontaktierung zwischen 2. Elektrode und h. dem Kontaktbolzen und dem an der 1. Elektrode und dem Kontaktbolzen angebrachten 2 teiligen Klemmringsystem zur Abdichtung der Zellen. ....	170
<b>Abbildung 114:</b> Messaufbau der elektrochemischen Impedanzspektroskopie, bestehend aus Rohrofen (I) der Firma CARBOLITE GERO, Swagelok®-Zelle (II) entsprechend dem Aufbau in <b>Abbildung 113</b> und Impedanzmessbrücke IM6 (III) der Firma Zahner. ....	171
<b>Abbildung 11.1:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly[bis-(phenoxy)phosphazenen] (PhOP) Zuordnung: $^1\text{H}$ -NMR (THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 7,1-6,6 (m, arom.) ppm. 3,7 (THF), 1,6 ppm (THF) 0,0 (TMS).....	213
<b>Abbildung 11.2:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Poly[bis-(phenoxy)phosphazenen] (PhOP) (THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = +18 (PhO-HCP), -18 (PhOP) ppm.....	213
<b>Abbildung 11.3:</b> Elugramme der Poly[bis-(phenoxy)phosphazenen] (PhOP)-Polymerproben auf den SEC-Systemen mit THF und DMF/LiBr als Eluent. ....	214

<b>Abbildung 11.4:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly[(phenoxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (PhO-MEEP 25/75) (THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,1 (CH <sub>3</sub> ), 3,7-3,39 (m, CH <sub>2</sub> ), 4,14-3,5 (m, CH <sub>2</sub> ), 7,2-6,7 (m, arom.) ppm. 3,7 (THF), 1,6 ppm (THF) 0,0 (TMS).....	215
<b>Abbildung 11.5:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly[(phenoxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (PhO-MEEP 50/50) (THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,1 (CH <sub>3</sub> ), 3,7-3,39 (m, CH <sub>2</sub> ), 4,14-3,5 (m, CH <sub>2</sub> ), 7,2-6,7 (m, arom.) ppm. 3,7 (THF), 1,6 ppm (THF) 0,0 (TMS).....	215
<b>Abbildung 11.6:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly([(trifluoromethyl)sulfonyl]-benzolsulfonamid-N-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (LiTFSI-MEEP 50/50) (THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,28 (CH <sub>3</sub> ), 3,7-3,39 (m, CH <sub>2</sub> ), 4,14-3,9 (m, CH <sub>2</sub> ), 7,23-6,55 (aromatic, CH) ppm, 7,80-7,40 (aromatic, CH) ppm. 3,7 (THF), 1,6 ppm (THF) 0,0 (TMS).....	216
<b>Abbildung 11.7:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly([(trifluoromethyl)sulfonyl]-benzolsulfonamid-N-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (LiTFSI-MEEP 65/35) (THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,28 (CH <sub>3</sub> ), 3,7-3,39 (m, CH <sub>2</sub> ), 4,14-3,9 (m, CH <sub>2</sub> ), 7,23-6,55 (aromatic, CH), 7,80-7,40 (aromatic, CH) ppm. 3,7 (THF), 1,6 (THF) 0,0 ppm (TMS).....	216
<b>Abbildung 11.8:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 25/75) (THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 1,5-1,2 (m, 1-CH <sub>2</sub> ), 2,02-1,92 (m, 2-CH <sub>2</sub> ), 3,28 (CH <sub>3</sub> ), 3,7-3,39 (m, CH <sub>2</sub> ), 4,14-3,9 (m, CH <sub>2</sub> ), 5,0-4,8 (m, CH <sub>2</sub> ), 5,83-5,66 (m, CH) ppm. 2,38 ppm (Wasser), 1,76 und 3,67 ppm (THF). ....	217
<b>Abbildung 11.9:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 25/75) (THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = +18 (UMEE-HCP), -9 (UMEEP) ppm. ....	217
<b>Abbildung 11.10:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 50/50) (THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 1,5-1,2 (m, 1-CH <sub>2</sub> ), 2,02-1,92 (m, 2-CH <sub>2</sub> ), 3,28 (CH <sub>3</sub> ), 3,7-3,39 (m, CH <sub>2</sub> ), 4,14-3,9 (m, CH <sub>2</sub> ), 5,0-4,8 (m, CH <sub>2</sub> ), 5,83-5,66 (m, CH) ppm. 2,38 (Wasser), 1,76 und 3,67 ppm (THF). ....	218
<b>Abbildung 11.11:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 50/50) (THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = +18 (UMEE-HCP), -9 (UMEEP) ppm. ....	218
<b>Abbildung 11.12:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 65/35) (THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 1,5-1,2 (m, 1-CH <sub>2</sub> ), 2,02-1,92 (m, 2-CH <sub>2</sub> ), 3,28 (CH <sub>3</sub> ), 3,7-3,39 (m, CH <sub>2</sub> ), 4,14-3,9 (m, CH <sub>2</sub> ), 5,0-4,8 (m, CH <sub>2</sub> ), 5,83-5,66 (m, CH) ppm. 2,38 (Wasser), 1,76 und 3,67 ppm (THF). ....	219
<b>Abbildung 11.13:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 65/35) (THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = +18 (UMEE-HCP), -9 (UMEEP) ppm. ....	219

<b>Abbildung 11.14:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 30/70) (THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,20 (CH <sub>3</sub> ), 3,7-3,39 (m, CH <sub>2</sub> ), 4,1-3,9 (m, CH <sub>2</sub> ), 4,5-4,3 (m, CH <sub>2</sub> ), 5,0-4,9 (m, CH), 5,3-5,1 (m, CH), 5,9-5,7 (m, CH) ppm. 2,38 (Wasser), 1,65 und 3,67 ppm (THF).....	220
<b>Abbildung 11.15:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 30/70). (THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = +18 (AMEE-HCP), -7 (AMEEP) ppm. ....	220
<b>Abbildung 11.16:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 50/50) (THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,20 (CH <sub>3</sub> ), 3,7-3,39 (m, CH <sub>2</sub> ), 4,1-3,9 (m, CH <sub>2</sub> ), 4,5-4,3 (m, CH <sub>2</sub> ), 5,0-4,9 (m, CH), 5,3-5,1 (m, CH), 5,9-5,7 (m, CH) ppm. 2,38 (Wasser), 1,65 und 3,67 ppm (THF).....	221
<b>Abbildung 11.17:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 50/50). (THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = +18 (AMEE-HCP), -6 (AMEEP) ppm. ....	221
<b>Abbildung 11.18:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 80/20) (THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,20 (CH <sub>3</sub> ), 3,7-3,39 (m, CH <sub>2</sub> ), 4,1-3,9 (m, CH <sub>2</sub> ), 4,5-4,3 (m, CH <sub>2</sub> ), 5,0-4,9 (m, CH), 5,3-5,1 (m, CH), 5,9-5,7 (m, CH) ppm. 2,38 (Wasser), 1,65 und 3,67 ppm (THF).....	222
<b>Abbildung 11.19:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 80/20). (THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = +18 (AMEE-HCP), -6 (AMEEP) ppm. ....	222
<b>Abbildung 11.20:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des sulfonierten Poly[bis-(phenoxy)phosphazen] (SPhOP) (D <sub>2</sub> O, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung (rot) = 7,0-6,0 (m-Aromat, 2H), 7,0-7,5 (m-arom. neben SO <sub>3</sub> H, 2H) ppm. 4,8 (Wasser) ppm.....	223
<b>Abbildung 11.21:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des sulfonierten Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (SPhOP). (D <sub>2</sub> O, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -10 - -20 (SPhOP) ppm. ....	223
<b>Abbildung 11.22:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des bei 70 °C sulfonierten Poly[(phenoxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (SPhO-MEEP 25/75 70 °C) (D <sub>2</sub> O, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,1 (CH <sub>3</sub> ), 3,7-3,39 (m, CH <sub>2</sub> ), 4,14-3,5 (m, CH <sub>2</sub> ), 7,2-6,7 (m, arom.) ppm. 4,7 ppm (Wasser). ....	224
<b>Abbildung 11.23:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des bei 70 °C sulfonierten Poly[(phenoxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (SPhO-MEEP 25/75 70 °C) (D <sub>2</sub> O, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -5 - -20 (SPhOP) ppm. ....	224
<b>Abbildung 11.24:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des bei 100 °C sulfonierten Poly[(phenoxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (SPhO-MEEP 25/75 100 °C) (D <sub>2</sub> O, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,1 (CH <sub>3</sub> ), 3,7-3,39 (m, CH <sub>2</sub> ), 4,14-3,5 (m, CH <sub>2</sub> ), 7,2-6,7 (m, arom.) ppm. 4,7 ppm (Wasser). ....	225

- Abbildung 11.25:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des bei 100 °C sulfonierten Poly[(phenoxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (SPhO-MEEP 25/75 100 °C) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -5 - -20 (SPhOP) ppm. .... 225
- Abbildung 11.26:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des bei 70 °C sulfonierten Poly[(phenoxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (SPhO-MEEP 50/50 70 °C) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,1 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,5 (m,  $\text{CH}_2$ ), 7,2-6,7 (m, arom.) ppm. 4,7 ppm (Wasser). .... 226
- Abbildung 11.27:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des bei 70 °C sulfonierten Poly[(phenoxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (SPhO-MEEP 25/75 70 °C) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -5 - -20 (SPhOP) ppm. .... 226
- Abbildung 11.28:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly[phenoxy)-co-(trifluorethoxy)phosphazen] (PhO-TFEP 50/50) Zuordnung:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{THF-d}_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 4,5-3,5 (m,  $\text{CH}_2$ ), 7,1-6,6 (m, arom.) ppm. 3,7 (THF), 1,6 ppm (THF) 0,0 (TMS). .... 227
- Abbildung 11.29:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Poly[phenoxy)-co-(trifluorethoxy)phosphazen] (PhO-TFEP 50/50) (THF, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -10 - -20 (PhO-TFEP) ppm. .... 227
- Abbildung 11.30:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des bei 70 (SPhO-TFEP 50/50) Zuordnung:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{THF-d}_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 4,5-3,5 (m,  $\text{CH}_2$ ), 7,5-6,6 (m, arom.) ppm. 3,5 (THF), 1,6 ppm (THF) 0,0 (TMS)..... 228
- Abbildung 11.31:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des bei 70 °C sulfonierten Poly[phenoxy)-co-(trifluorethoxy)phosphazen] (SPhO-TFEP 50/50) (THF, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -10 - -20 (SPhO-TFEP) ppm. .... 228
- Abbildung 11.32:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des carboxylatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 25/75\_Carboxylat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 1,5-1,2 (m, 1- $\text{CH}_2$ ), 2,02-1,92 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 2,75-2,5 (m,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ , MPS) 3,28 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,9 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,8 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,83-5,66 (m, CH) ppm. 4,7 (Wasser) ppm..... 229
- Abbildung 11.33:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des carboxylatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 25/75\_Carboxylat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -9 (UMEEP 25/75\_Carboxylat) ppm. .... 229
- Abbildung 11.34:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des sulfonatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 25/75\_sulfonat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 1,5-1,2 (m, 1- $\text{CH}_2$ ), 2,02-1,92 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 3,0-2,5 (m,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ , NAMPS) 3,28 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,9 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,8 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,83-5,66 (m, CH) ppm. 4,7 (Wasser) ppm..... 230
- Abbildung 11.35:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des sulfonatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 25/75\_Sulfonat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -8 (UMEEP 25/75\_Sulfonat) ppm. .... 230

<b>Abbildung 11.36:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des carboxylatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 50/50_Carboxylat) (THF, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 1,5-1,2 (m, 1-CH <sub>2</sub> ), 2,02-1,92 (m, 2-CH <sub>2</sub> ), 2,75-2,5 (m, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> , MPS) 3,28 (CH <sub>3</sub> ), 3,7-3,39 (m, CH <sub>2</sub> ), 4,14-3,9 (m, CH <sub>2</sub> ), 5,0-4,8 (m, CH <sub>2</sub> ), 5,83-5,66 (m, CH) ppm. 3,6 und 1,7 (THF) ppm. ....	231
<b>Abbildung 11.37:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des carboxylatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 50/50_Carboxylat) (D <sub>2</sub> O, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -9 (UMEEP 50/50_Carboxylat), +18 (UMEEP 50/50_Carboxylat-HCP) ppm. ....	231
<b>Abbildung 11.38:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des sulfonatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 50/50_sulfonat) (D <sub>2</sub> O, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 1,5-1,2 (m, 1-CH <sub>2</sub> ), 2,02-1,92 (m, 2-CH <sub>2</sub> ), 3,0-2,5 (m, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> , NAMPS) 3,28 (CH <sub>3</sub> ), 3,7-3,39 (m, CH <sub>2</sub> ), 4,14-3,9 (m, CH <sub>2</sub> ), 5,0-4,8 (m, CH <sub>2</sub> ), 5,83-5,66 (m, CH) ppm. 4,7 (Wasser) ppm. ....	232
<b>Abbildung 11.39:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des sulfonatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 50/50_Sulfonat) (D <sub>2</sub> O, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -9 (UMEEP 50/50_Sulfonat), +10 (UMEEP 50/50_Sulfonat-HCP) ppm. ....	232
<b>Abbildung 11.40:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des carboxylatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 65/35_Carboxylat) (D <sub>2</sub> O, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 1,5-1,2 (m, 1-CH <sub>2</sub> ), 2,02-1,92 (m, 2-CH <sub>2</sub> ), 2,75-2,5 (m, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> , MPS) 3,28 (CH <sub>3</sub> ), 3,7-3,39 (m, CH <sub>2</sub> ), 4,14-3,9 (m, CH <sub>2</sub> ), 5,0-4,8 (m, CH <sub>2</sub> ), 5,83-5,66 (m, CH) ppm. 4,7 (Wasser) ppm. ....	233
<b>Abbildung 11.41:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des carboxylatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 65/35_Carboxylat) (D <sub>2</sub> O, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -9 (UMEEP 65/35_Carboxylat), +18 (UMEEP 65/35_Carboxylat-HCP) ppm. ....	233
<b>Abbildung 11.42:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des sulfonatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 65/35_sulfonat) (D <sub>2</sub> O, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 1,5-1,2 (m, 1-CH <sub>2</sub> ), 2,02-1,92 (m, 2-CH <sub>2</sub> ), 3,0-2,5 (m, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> , NAMPS) 3,28 (CH <sub>3</sub> ), 3,7-3,39 (m, CH <sub>2</sub> ), 4,14-3,9 (m, CH <sub>2</sub> ), 5,0-4,8 (m, CH <sub>2</sub> ), 5,83-5,66 (m, CH) ppm. 4,7 (Wasser) ppm. ....	234
<b>Abbildung 11.43:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des sulfonatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 65/35_Sulfonat) (D <sub>2</sub> O, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -9 (UMEEP 50/50_Sulfonat), +18 (UMEEP 65/35_Sulfonat-HCP) ppm. ....	234
<b>Abbildung 11.44:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des carboxylatfunktionalisierten Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 30/70_Carboxylat) (D <sub>2</sub> O, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 2,75-2,4 (m, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> , MPS), 3,3 (CH <sub>3</sub> ), 3,7-3,39 (m, CH <sub>2</sub> ), 4,1-3,9 (m, CH <sub>2</sub> ), 4,5-4,3 (m, CH <sub>2</sub> ), 5,0-4,9 (m, CH), 5,3-5,1 (m, CH), 5,9-5,7 (m, CH) ppm. 4,7 ppm (Wasser). ....	235



<b>Abbildung 11.45:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum carboxylatfunktionalisierten Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 30/70_Carboxylat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -9 (AMEEP 30/70_Carboxylat) ppm.....	235
<b>Abbildung 11.46:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des sulfonatfunktionalisierten Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 30/70_Sulfonat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,0-2,0 (m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ , NAMPS), 3,3 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m, $\text{CH}_2$ ), 4,1-3,9 (m, $\text{CH}_2$ ), 4,5-4,3 (m, $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,9 (m, CH), 5,3-5,1 (m, CH), 5,9-5,7 (m, CH) ppm. 4,7 ppm (Wasser).....	236
<b>Abbildung 11.47:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum sulfonatfunktionalisierten Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 30/70_Sulfonat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -9 (AMEEP 30/70_Sulfonat) ppm. ....	236
<b>Abbildung 11.48:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des carboxylatfunktionalisierten Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 50/50_Carboxylat) ( $\text{THF-d}_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 2,75-2,4 (m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ , MPS), 3,3 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m, $\text{CH}_2$ ), 4,1-3,9 (m, $\text{CH}_2$ ), 4,5-4,3 (m, $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,9 (m, CH), 5,3-5,1 (m, CH), 5,9-5,7 (m, CH) ppm. 3,6 und 1,7 (THF) ppm. ....	237
<b>Abbildung 11.49:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum carboxylatfunktionalisierten Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 50/50_Carboxylat) (THF, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -9 (AMEEP 50/50_Carboxylat), +18 (AMEEP 50/50_Carboxylat-HCP) ppm.....	237
<b>Abbildung 11.50:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des sulfonatfunktionalisierten Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 50/50_Sulfonat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,0-2,0 (m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ , NAMPS), 3,3 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m, $\text{CH}_2$ ), 4,1-3,9 (m, $\text{CH}_2$ ), 4,5-4,3 (m, $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,9 (m, CH), 5,3-5,1 (m, CH), 5,9-5,7 (m, CH) ppm. 4,7 ppm (Wasser).....	238
<b>Abbildung 11.51:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum sulfonatfunktionalisierten Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 50/50_Sulfonat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -9 (AMEEP 50/50_Sulfonat), +18 (AMEEP 50/50_Sulfonat-HCP) ppm. ....	238
<b>Abbildung 11.52:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des carboxylatfunktionalisierten Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 80/20_Carboxylat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 2,75-2,4 (m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ , MPS), 3,3 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m, $\text{CH}_2$ ), 4,1-3,9 (m, $\text{CH}_2$ ), 4,5-4,3 (m, $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,9 (m, CH), 5,3-5,1 (m, CH), 5,9-5,7 (m, CH) ppm. 4,7 (Wasser) ppm. ....	239
<b>Abbildung 11.53:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum carboxylatfunktionalisierten Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 80/20_Carboxylat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -9 (AMEEP 80/20_Carboxylat), +18 (AMEEP 80/20_Carboxylat-HCP) ppm.....	239
<b>Abbildung 11.54:</b> $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des sulfonatfunktionalisierten Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 80/20_Sulfonat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): die Signale können nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. ....	240

---

## 9. Verzeichnis der Schemata

---

- Schema 1:** Reaktionsschema der elektrochemischen Halbzellen, sowie der Gesamtreaktionsgleichung der Sekundärzelle mit Graphitanode und Lithiumcobaltoxidkathode. .... 9
- Schema 2:** Darstellung der Delokalisierung der Elektronendichte im Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid (LiTFSI) anhand mesomerer Grenzformeln. In Anlehnung an die Literatur.<sup>[21]</sup> ..... 14
- Schema 3:** Schematische Darstellung der Umsetzung von Polysäuren zu Polysalzen durch Deprotonierung mit Lithiumhydroxid. .... 15
- Schema 4:** Schematische Darstellung des Polyelektrolyteffekts. Links ist ein Polyanionknäuel bei moderater Verdünnung dargestellt, hier liegen die Kationen lokalisiert in der Nähe der Anionen am Backbone vor. Rechts ist die gestreckte Polymerkette desselben Polyanions bei hoher Verdünnung dargestellt, die Kationen nehmen einen erhöhten Abstand zur Polymerkette ein und immobilisieren dabei Solvatmoleküle. Dieser Effekt ist durch die als gestrichelte Linien dargestellten hydrodynamischen Radien verbildlicht.<sup>[77]</sup> ..... 16
- Schema 5:** Darstellung der verschiedenen Substitutionsmöglichkeiten des PDCP. Die Substitution der Chloratome kann durch Alkoholate, primäre und Sekundäre Amine und ausgesuchte Metallorganyle erfolgen. Hierbei ist auch das Einbringen zweier verschiedener Substituenten an ein Polymer möglich. Bei allen drei Substitutionsvorgängen fällt ein im Lösungsmittel möglichst unlösliches Salz aus. Dies stellt die Triebkraft der Reaktion dar.<sup>[101]</sup> ..... 20
- Schema 6:** Syntheschema des Phosphoranimin-Monomers für die kationische Polymerisation zum Polydichlorophosphazen. Zunächst wird das Edukt Lithium-bis(trimethylsilyl)amid mit Phosphorylchlorid zum Zwischenprodukt umgesetzt. Dieses wird dann durch Zugabe von Sulforylchlorid ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) zum Phosphoranimin **3** oxidiert.<sup>[106]</sup> ..... 21
- Schema 7:** Reaktionsschema der Phosphorpentachlorid ( $\text{PCl}_5$ ) initiierten kationischen Polymerisation des Phosphoranimins  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$  **3**. Das Monomer wird durch Zugabe von  $\text{PCl}_5$  initiiert und startet das kationische Kettenwachstum. Nachdem alles Monomer verbraucht wurde, kann erneut Monomer zugegeben werden. Wird als zweites Monomer ein mit aliphatischen oder aromatischen Substituenten versehenes Monomer verwendet entsteht ein Blockcopolymer. Anschließend kann die Substitution der Chloaratome analog der Homopolymere mit Alkoholaten, primären oder sekundären Aminen oder ausgesuchten Metallorganylen erfolgen.<sup>[108]</sup> ..... 22
- Schema 8:** Mechanismus der thermischen Polymerisation von HCP. Zunächst erfolgt eine heterolytische Bindungsspaltung einer P-Cl-Bindung. Das entstandene Phosphorkation wird anschließend von dem freien Elektronenpaar eines der Stickstoffatome eines HCP-Moleküls angegriffen. Dieser Angriff erfolgt unter Ringöffnung des angreifenden Rings und führt so zur Polymerisation des HCP. Außerdem kann nach der Dissoziation eine Ringerweiterung durch Addition zweier HCP-Moleküle erfolgen.<sup>[114]</sup> ..... 23

<b>Schema 9:</b> Schematische Darstellung der Einordnung verschiedener Thiol-Motive nach deren Tendenz zur Ionen- bzw. Radikalbildung. Die Einordnung erfolgt anhand der Stärke des elektronenziehenden Effekts des Restes am Thiol-Kohlenstoff. In Anlehnung an die Literatur. <sup>[151]</sup> .....	31
<b>Schema 10:</b> Reaktionsmechanismus der radikalischen Thiol-Ene-Click Reaktion. Die Erzeugung eines Radikals zum Start des Zyklus kann durch Zerfall eines Radikalinitiators, photochemische Radikalbildung oder durch ein Redoxsystem geschehen. Das Startradikal abstrahiert ein Proton des Thiols und erzeugt so ein Thiylradikal. Das Thiylradikal addiert an eine Doppelbindung des Substrats und das so entstehende Kohlenstoffradikal abstrahiert erneut ein Proton eines Thiols. In Anlehnung an die Literatur. <sup>[153,154]</sup> .....	32
<b>Schema 11:</b> Darstellung verschiedener Ersatzschaltbilder und der daraus resultierenden NYQUIST-Darstellung der Impedanzspektren. Die Ersatzschaltbilder bestehen in a) aus einem parallel geschalteten Widerstand R und idealen Kondensator C. In b) ist ein komplexeres Schaltbild dargestellt aus dem zwei verbundene aber klar getrennte Halbkreise resultieren. Die Frequenz der Wechselspannung $\omega$ nimmt in dieser Darstellung von links nach rechts ab. <sup>[162,161]</sup> .....	34
<b>Schema 12:</b> Schematische Darstellung einer impedanzspektroskopischen Untersuchung in NYQUIST-Darstellung mit auftretendem Effekt blockierender Elektroden. Zunächst ist ein Halbkreis dargestellt, der einem Leitungsphänomen zugeordnet werden kann. Darauf folgt der für blockierende Elektroden charakteristische lineare Verlauf der Impedanz....	37
<b>Schema 13:</b> Schematische Darstellung der polymeranalogen Sulfonierung der Phenoxyeinheiten ausgewählter Polyphosphazene.....	80
<b>Schema 14:</b> Darstellung der Reaktionsschema für die Funktionalisierung der undecenoxymodifizierten MEEP-artigen Polymere UMEEP. Verwendet wird eine radikalische Thiol-Ene-Click Reaktion mit AIBN als Radikalbildner und an das Funktional angepasste Lösungsmittel. Die Aufarbeitung der Reaktion dient gleichzeitig zur Deprotonierung (LiOH) bzw. zum Kationenaustausch am Polymer (LiBr).....	90
<b>Schema 15:</b> Darstellung der Reaktionsschemata für die Funktionalisierung der propenoxymodifizierten MEEP-artigen Polymere AMEEP. Verwendet wird eine radikalische Thiol-Ene-Click Reaktion mit AIBN als Initiator und an das Funktional angepasste Lösungsmittel. Die Aufarbeitung der Reaktion dient gleichzeitig zur Deprotonierung (LiOH) bzw. zum Kationenaustausch am Polymer (LiBr).....	99
<b>Schema 16:</b> Syntheschema der ersten Synthesestufe zum 4-hydroxy-N-[(trifluoromethyl)sulfonyl]-Benzolsulfonamide-Natriumsalzes.....	164
<b>Schema 17:</b> Syntheschema der zweiten Synthesestufe zum 4-hydroxy-N-[(trifluoromethyl)sulfonyl]-Benzolsulfonamide-Natriumsalzes.....	165



---

## 10. Tabellenverzeichnis

---

<b>Tabelle 1:</b> Darstellung der Eigenschaften und möglichen Anwendungsbereichen von ausgesuchten Polyphosphazenen in Abhängigkeit von den verwendeten Seitengruppen. <sup>[123]</sup> .....	25
<b>Tabelle 2:</b> Zuordnung einzelner Leitungsphänomene zu ihren charakteristischen Kapazitäten anhand von relevanten Beispielen. <sup>[165,166]</sup> .....	36
<b>Tabelle 3:</b> Zusammenstellung der Ergebnisse der SEC-Messungen in THF und DMF/LiBr als Eluent. Die Kalibration wurde im THF-System mit PS-Standards durchgeführt. Mittels MALLS wurde die absolute gewichtsmittlere Molmasse bestimmt, hierbei wurde ein $dn/dc$ von 0,0917 verwendet. Die Angabe der Dispersität der Probe entfällt für die Messung mittels MALLS-Detektor, da diese Methode nur zur Bestimmung des $M_w$ geeignet ist. Zur Kalibration im DMF-System wurden PMMA-Standards eingesetzt.....	60
<b>Tabelle 4:</b> Zusammenstellung der Zusammensetzungen, Molmassen und Dispersitäten der PhO-MEEP Polymere. ....	63
<b>Tabelle 5:</b> Zusammenfassung der Ergebnisse der Berechnung der Anteile an Phenoxyeinheiten in den Polymeren. Die angegebenen Integrale sind <b>Abbildung 10.4</b> und <b>Abbildung 10.5</b> aus dem Anhang zu entnehmen.....	64
<b>Tabelle 6:</b> Zusammenstellung der Zusammensetzungen, mittleren Molekulargewichte und Dispersitäten der LiTFSI-MEEP Polymere.....	67
<b>Tabelle 7:</b> Zusammenfassung der Ergebnisse der Berechnung der Anteile an 4-HNTFS-Einheiten in den Polymeren. Die angegebenen Integrale sind <b>Abbildung 10.6</b> und <b>Abbildung 10.7</b> aus dem Anhang zu entnehmen.....	68
<b>Tabelle 8:</b> Zusammenstellung der Zusammensetzungen, Molmassen und Polydispersitäten der UMEEP Polymere. ....	70
<b>Tabelle 9:</b> Zusammenfassung der Ergebnisse der Berechnung der Anteile an Undecenoxyeinheiten in den Polymeren. Die angegebenen Integrale sind <b>Abbildung 10.8</b> , <b>Abbildung 10.10</b> und <b>Abbildung 10.12</b> aus dem Anhang zu entnehmen. ....	72
<b>Tabelle 10:</b> Zusammenstellung der thermischen Kennwerte der undecenoxymodifizierten MEEP-artigen Polymere (UMEEP). <sup>1</sup> Dieser Wert wurde durch Approximation unter Verwendung der Auswertungsmethode für Glasübergänge mit Relaxationsprozess ermittelt. ....	74
<b>Tabelle 11:</b> Zusammenstellung der Zusammensetzungen, Molmasse und Dispersitäten der AMEEP Polymere. Verwendet wurde das SEC-Setup mit einem DMF/LiBr Eluentensystem und Kalibration gegen PMMA-Standards. ....	76
<b>Tabelle 12:</b> Zusammenfassung der Ergebnisse der Berechnung der Anteile an Propenoxyeinheiten in den Polymeren. Die angegebenen Integrale sind <b>Abbildung 10.14</b> , <b>Abbildung 10.16</b> und <b>Abbildung 10.18</b> aus dem Anhang zu entnehmen. ....	77
<b>Tabelle 13:</b> Darstellung der Ausbeute der Reaktion sowie der Integrale der Signale des <sup>1</sup> H-NMR-Spektrums aus <b>Abbildung 47</b> zur Berechnung des Anteils sulfonierter	

Phenoxygruppen im SPhOP-Polymer anhand von Gleichung (4.1). Die Integrale sind <b>Abbildung 10.20</b> im Anhang zu entnehmen.....	81
<b>Tabelle 14:</b> Tabellarische Darstellung der Ausbeute und der SEC-Ergebnisse der Produkte der polymeranalogen Umsetzung des PhO-MEEP 25/75. ....	83
<b>Tabelle 15:</b> Tabellarische Darstellung der SEC-Ergebnisse der Produkte der polymeranalogen Umsetzung des PhO-MEEP 50/50.....	85
<b>Tabelle 16:</b> Tabellarische Darstellung der SEC-Ergebnisse der Produkte der polymeranalogen Umsetzung des PhO-TFEP 50/50.....	87
<b>Tabelle 17:</b> Darstellung der Integrale der Signale des $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums aus <b>Abbildung 53</b> zur Berechnung des Anteils sulfonierter Phenoxygruppen im PhO-TFEP-Polymers anhand von Gleichung (4.1). Die Integrale wurden <b>Abbildung 10.30</b> im Anhang entnommen... 87	
<b>Tabelle 18:</b> Umsatz der Funktionalisierungsreaktionen bezogen auf die Doppelbindungen des UMEEP 25/75, anhand von $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Hierzu werden, ähnlich der Berechnung der absoluten Anteile an Doppelbindungen, das Integral des Peaks der zwei Protonen an der Doppelbindung (5,0 – 4,8 ppm) ins Verhältnis zum Integral des Peaks der Protonen der Methoxygruppe (3,25 - 3,18 ppm) gesetzt. Der berechnete Umsatz, bezieht sich auf den Anteil der umgesetzten Doppelbindungen des Polymers. Die angegebenen Integrale sind <b>Abbildung 10.32</b> und <b>Abbildung 10.34</b> dem Anhang zu entnehmen. ....	92
<b>Tabelle 19:</b> Umsatz der Funktionalisierungsreaktionen des UMEEP 50/50, anhand von $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Hierzu wurden, ähnlich der Berechnung der absoluten Anteile an Doppelbindungen, das Integral des Peaks der zwei Protonen an der Doppelbindung (5,0 – 4,8 ppm) ins Verhältnis zum Integral des Peaks der Protonen der Methoxygruppe (3,45 - 3,38 ppm) gesetzt. Der berechnete Umsatz, bezieht sich auf den Anteil der umgesetzten Doppelbindungen des Polymers. Die angegebenen Integrale sind <b>Abbildung 10.36</b> und <b>Abbildung 10.38</b> dem Anhang zu entnehmen. ....	93
<b>Tabelle 20:</b> Umsatz der Funktionalisierungsreaktionen bezogen auf die Doppelbindungen des UMEEP 65/35, anhand von $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Hierzu wurden, ähnlich der Berechnung der absoluten Anteile an Doppelbindungen, das Integral des Peaks der zwei Protonen an der Doppelbindung (5,0 – 4,8 ppm) ins Verhältnis zum Integral des Peaks der Protonen der Methoxygruppe (3,45 - 3,38 ppm) gesetzt. Der berechnete Umsatz, bezieht sich auf den Anteil der umgesetzten Doppelbindungen des Polymers. Die angegebenen Integrale sind <b>Abbildung 10.40</b> und <b>Abbildung 10.42</b> dem Anhang zu entnehmen. ....	95
<b>Tabelle 21:</b> Darstellung des Umsatzes der Funktionalisierungsreaktionen bezogen auf die Doppelbindungen des AMEEP 30/70, anhand von $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Hierzu wurden, ähnlich der Berechnung der absoluten Anteile an Doppelbindungen, das Integral des Peaks des Protons an der Doppelbindung (6,25 – 6,0 ppm) ins Verhältnis zum Integral des Peaks der Protonen der Methoxygruppe (3,45 - 3,38 ppm) gesetzt. Der berechnete Umsatz bezieht sich auf den Anteil der umgesetzten Doppelbindungen des Polymers. Die angegebenen Integrale sind <b>Abbildung 10.44</b> und <b>Abbildung 10.46</b> aus dem Anhang zu entnehmen. ....	100

<b>Tabelle 22:</b> Umsatz der Funktionalisierungsreaktionen bezogen auf die Doppelbindungen des AMEEP 50/50, anhand von $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Hierzu wurden, ähnlich der Berechnung der absoluten Anteile an Doppelbindungen, das Integral des Peaks des Protons an der Doppelbindung (6,25 – 6,0 ppm) ins Verhältnis zum Integral des Peaks der Protonen der Methoxygruppe (3,45 - 3,38 ppm) gesetzt. Der berechnete Umsatz, bezieht sich auf den Anteil der umgesetzten Doppelbindungen des Polymers. Die angegebenen Integrale sind <b>Abbildung 10.48</b> und <b>Abbildung 10.50</b> aus dem Anhang zu entnehmen. ....	102
<b>Tabelle 23:</b> Umsatz der Funktionalisierungsreaktionen bezogen auf die Doppelbindungen des AMEEP 80/20, anhand von $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Hierzu wurden, ähnlich der Berechnung der absoluten Anteile an Doppelbindungen, das Integral des Peaks des Protons an der Doppelbindung (6,25 – 6,0 ppm) ins Verhältnis zum Integral des Peaks der Protonen der Methoxygruppe (3,45 - 3,38 ppm) gesetzt. Der berechnete Umsatz, bezieht sich auf den Anteil der umgesetzten Doppelbindungen des Polymers. ....	104
<b>Tabelle 24:</b> Darstellung und Interpretation des für die Auswertung der EIS-Messungen verwendeten Ersatzschaltbildes. Das Ersatzschaltbild ist angelehnt an die Beschreibung von Ionentransportprozessen nach Debye. Die idealen Kondensatoren werden durch <i>constant phase elements</i> (CPE) ersetzt, um die realen Prozesse besser abbilden zu können. Diese Substitution wird auf Basis des Konzepts der <i>distribution of relaxation times</i> (DRT) durchgeführt. Zur Beschreibung des <i>blocking electrodes effect</i> wird ebenfalls ein CPE verwendet. ....	111
<b>Tabelle 25:</b> Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand $R_{\text{El}}$ und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit $\sigma_{\text{Li}}$ +, die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus MEEP und LiTFSI. ....	114
<b>Tabelle 26:</b> Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand $R_{\text{El}}$ und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit $\sigma_{\text{Li}}$ +, die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus LiTFSI-MEEP 65/35. ....	117
<b>Tabelle 27:</b> Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand $R_{\text{El}}$ und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit $\sigma_{\text{Li}}$ +, die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus LiTFSI-MEEP 65/35 und 6 wt-% LiTFSI.....	118
<b>Tabelle 28:</b> Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand $R_{\text{El}}$ und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit $\sigma_{\text{Li}}$ +, die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus UMEEP 25/75_Carboxylat.....	121
<b>Tabelle 29:</b> Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand $R_{\text{El}}$ und die daraus	

berechnete Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{Li+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus UMEEP 25/75\_Sulfonat. Für die Messungen bei RT entfällt aufgrund der geringen Leitfähigkeit die Berechnung der realen Kapazität der HFP und die Angabe der Parameter des CPE<sub>BE</sub>. ..... 123

**Tabelle 30:** Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand  $R_{El}$  und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{Li+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus UMEEP 50/50\_Carboxylat. .... 126

**Tabelle 31:** Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand  $R_{El}$  und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{Li+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus UMEEP 50/50\_Sulfonat. .... 128

**Tabelle 32:** Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand  $R_{El}$  und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{Li+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus UMEEP 65/35\_Carboxylat. .... 130

**Tabelle 33:** Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand  $R_{El}$  und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{Li+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus UMEEP 65/35\_Sulfonat. .... 131

**Tabelle 34:** Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand  $R_{El}$  und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{Li+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus AMEEP 30/70\_Carboxylat. .... 136

**Tabelle 35:** Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für die verschiedenen Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand  $R_{El}$  und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{Li+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus AMEEP 30/70\_Sulfonat. .... 138

**Tabelle 36:** Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand  $R_{El}$  und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma_{Li+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus AMEEP 50/50\_Carboxylat. .... 140

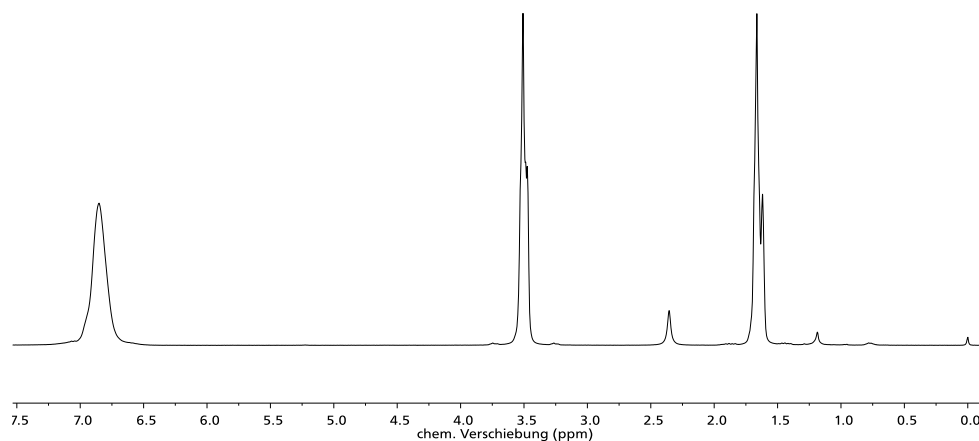
**Tabelle 37:** Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für verschiedene Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand  $R_{El}$  und die daraus

berechnete Lithiumionenleitfähigkeit $\sigma_{Li+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus AMEEP 50/50_Sulfonat. ....	142
<b>Tabelle 38:</b> Ergebnisse der Auswertung der EI-Spektren anhand des Ersatzschaltbildes für die verschiedenen Temperaturen. Aufgeführt sind der Elektrolytwiderstand $R_{El}$ und die daraus berechnete Lithiumionenleitfähigkeit $\sigma_{Li+}$ , die Parameter der CPE und die aus den Parametern und dem Elektrolytwiderstand ermittelten realen Kapazitäten für das System aus AMEEP 80/20_Carboxylat. ....	144
<b>Tabelle 39:</b> Approximation der Elektrolytwiderstände $R_{El}$ anhand der breite der Halbkreise. Die Interpretation der übrigen Parameter ist nicht aufgeführt, da diese für dieses Material nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden können. ....	147
<b>Tabelle 40:</b> Aufstellung der verwendeten Chemikalien mit Angaben über Hersteller und, soweit angegeben, der Reinheit bzw. Konzentration. ....	155
<b>Tabelle 41:</b> Zusammensetzung der Reaktionsansätze für die Umsetzungen von PDGP zu Polyorganophosphazenen. ....	161
<b>Tabelle 42:</b> Zusammensetzungen und Temperaturen der für die Sulfonierungen der Phenoxysubstituierten Polyphosphazene. ....	162
<b>Tabelle 43:</b> Aufstellung der Zusammensetzung der Ansätze der Thiol-Ene-Click-Reaktionen. ....	163
<b>Tabelle 44:</b> Darstellung der verwendeten Eluenten, Säulen und Detektoren für die verwendeten SEC-Systeme. Die Kalibration des DMF-Systems erfolgt mit Polymethylmethacrylat- (PMMA) Standards. Das THF-System wurde mit Polystyrol- (PS) Standards kalibriert. Die Flussrate der mobilen Phase liegt in beiden Systemen bei 1 $mlmin^{-1}$ . ....	168

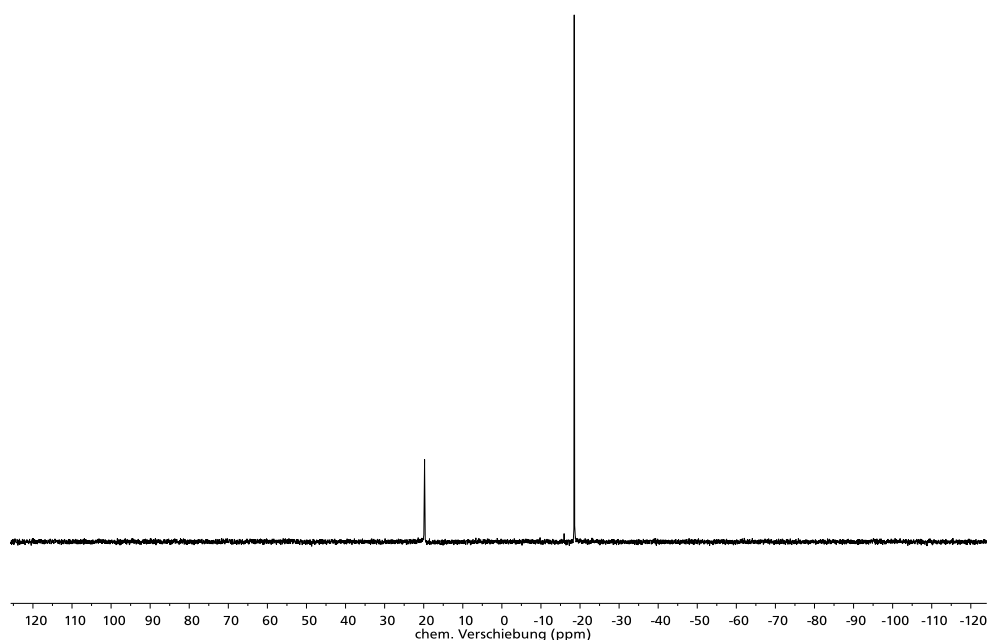


## 11. Anhang

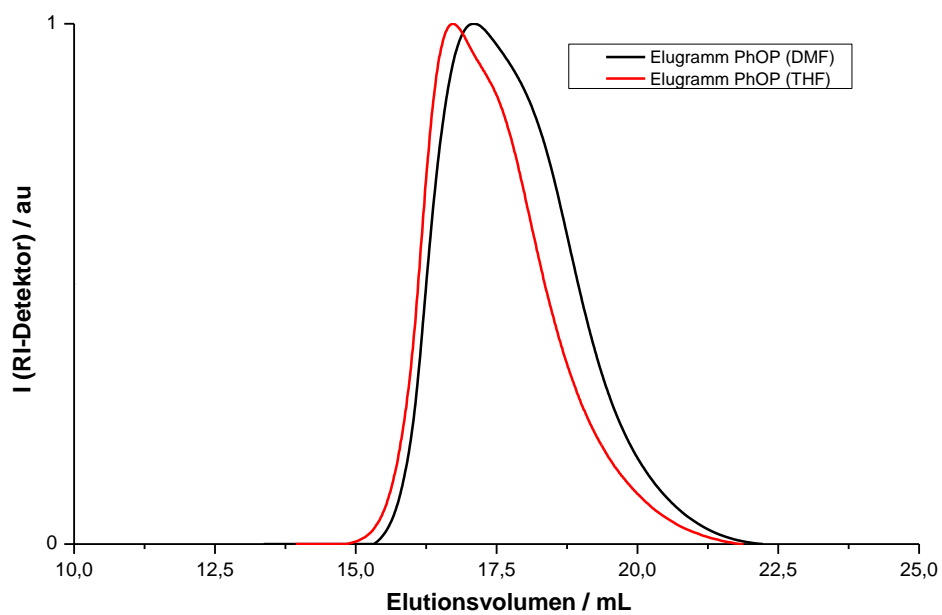
### 11.1. Anhang zu 5.2.2. „Poly[Bis-(phenoxy)phosphazen] PhOP“



**Abbildung 11.1:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly[bis-(phenoxy)phosphazen] (PhOP) Zuordnung:  $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 7,1-6,6 (m, arom.) ppm. 3,7 (THF), 1,6 ppm (THF) 0,0 (TMS).



**Abbildung 11.2:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Poly[bis-(phenoxy)phosphazen] (PhOP) (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = +18 (PhO-HCP), -18 (PhOP) ppm.

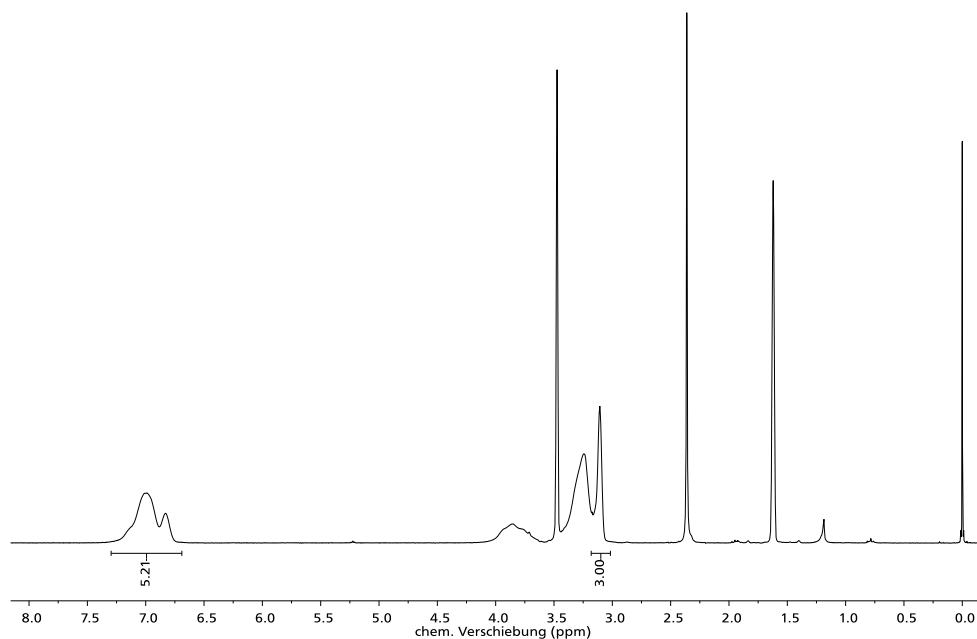


**Abbildung 11.3:** Elugramme der Poly[bis-(phenoxy)phosphazen] (PhOP)-Polymerproben auf den SEC-Systemen mit THF und DMF/LiBr als Eluent.

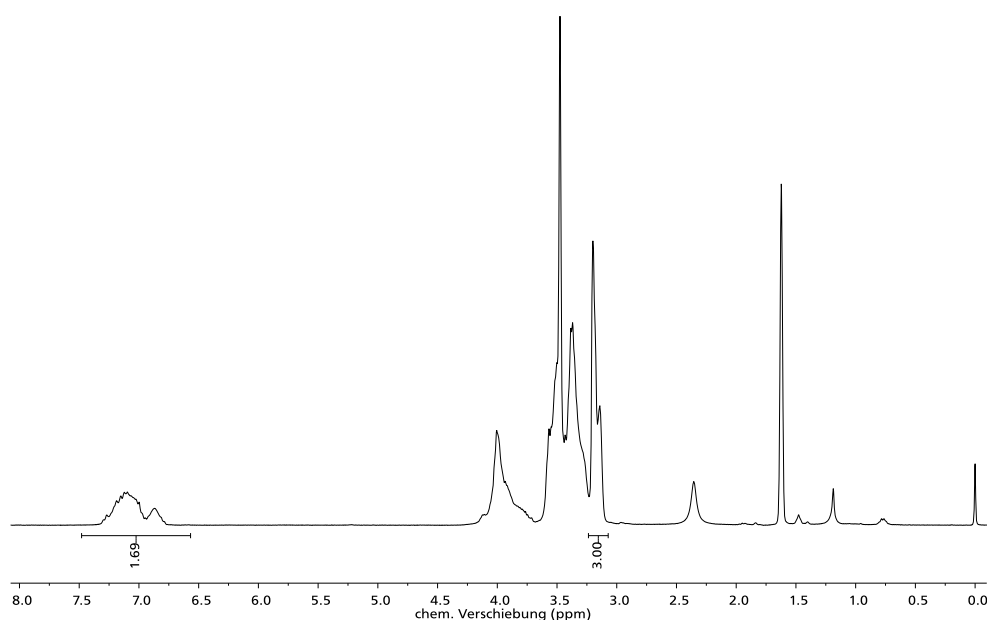


## 11.2. Anhang zu 5.3.1.

### “Poly[(phenoxy)-*co*-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen] PhO-MEEP”

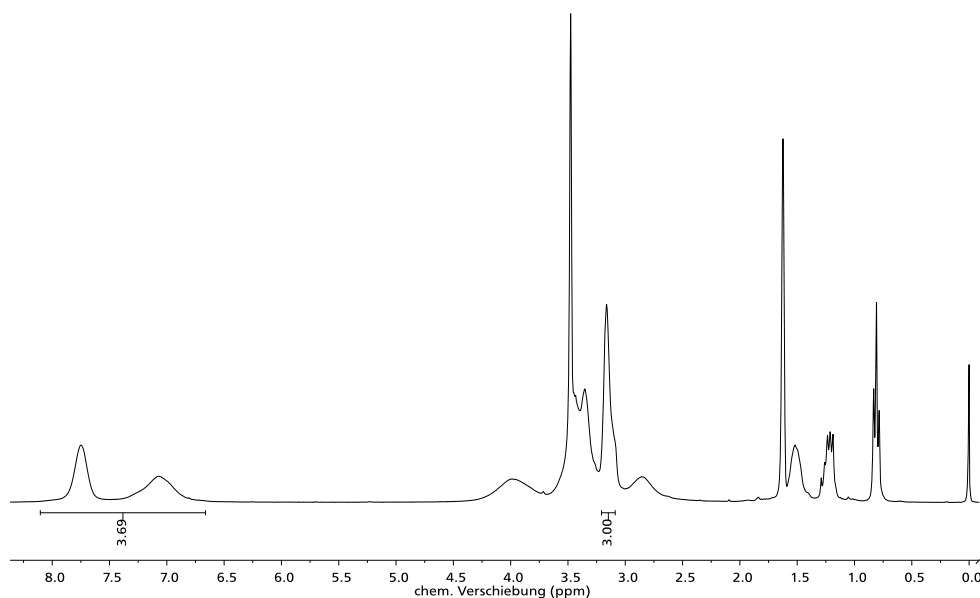


**Abbildung 11.4:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly[(phenoxy)-*co*-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen] (PhO-MEEP 25/75) (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,1 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,5 (m,  $\text{CH}_2$ ), 7,2-6,7 (m, arom.) ppm. 3,7 (THF), 1,6 ppm (THF) 0,0 (TMS).

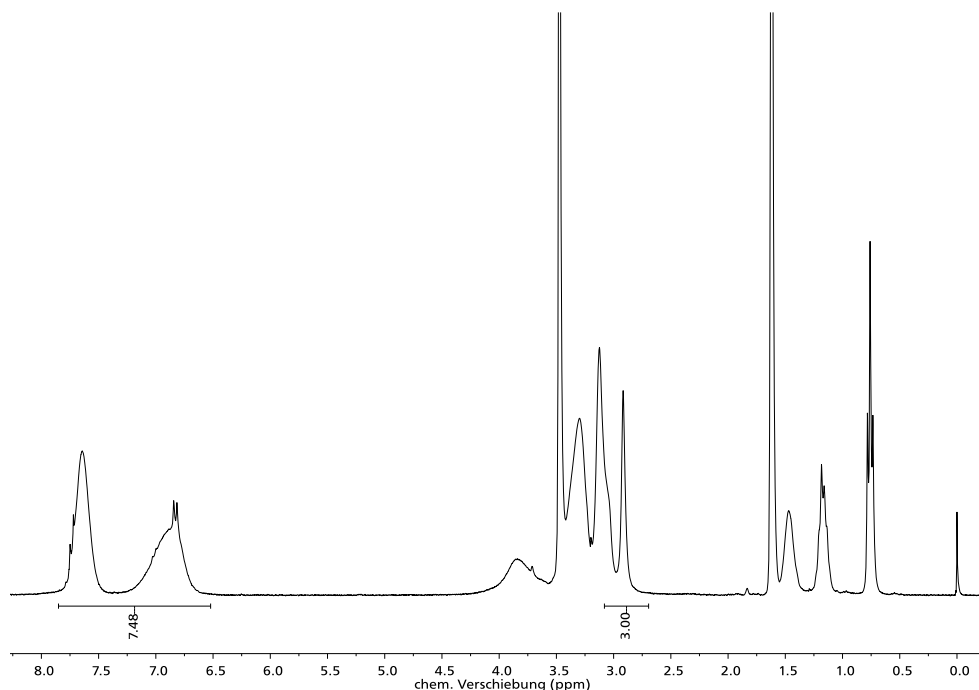


**Abbildung 11.5:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly[(phenoxy)-*co*-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen] (PhO-MEEP 50/50) (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,1 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,5 (m,  $\text{CH}_2$ ), 7,2-6,7 (m, arom.) ppm. 3,7 (THF), 1,6 ppm (THF) 0,0 (TMS).

### 11.3. Anhang zu 5.3.2. „Poly[([(trifluoromethyl)sulfonyl]-benzolsulfonamid-N-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] LiTFSI-MEEP“



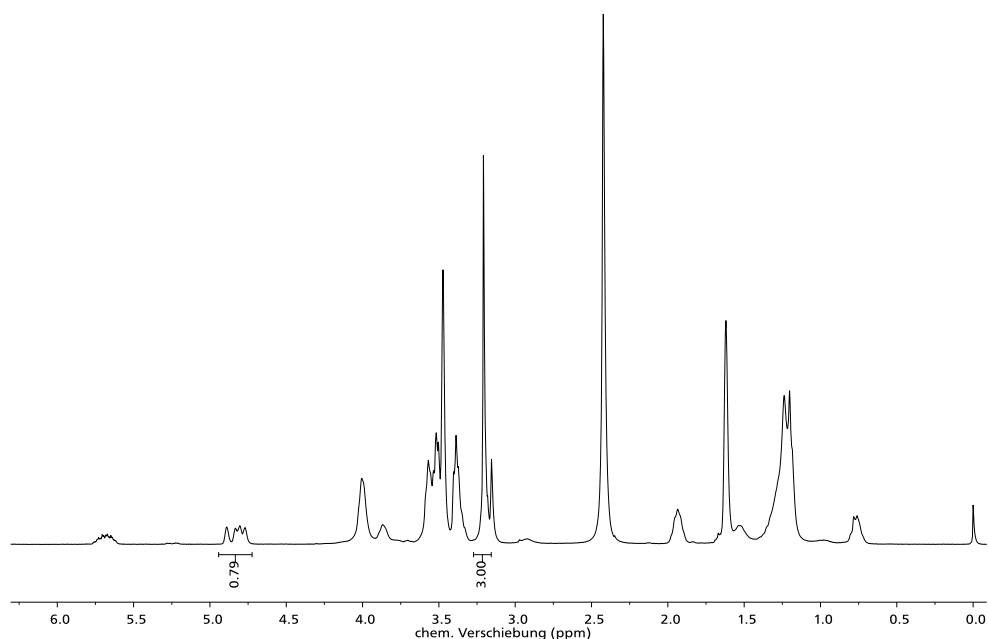
**Abbildung 11.6:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly[([(trifluoromethyl)sulfonyl]-benzolsulfonamid-N-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (LiTFSI-MEEP 50/50) (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,28 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,9 (m,  $\text{CH}_2$ ), 7,23-6,55 (aromatic, CH) ppm, 7,80-7,40 (aromatic, CH) ppm. 3,7 (THF), 1,6 ppm (THF) 0,0 (TMS).



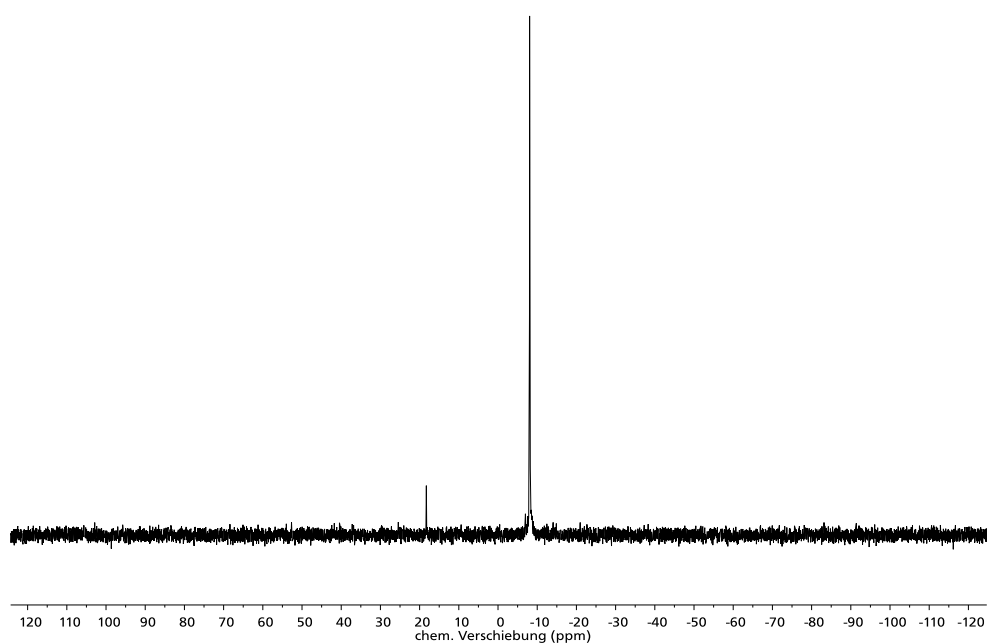
**Abbildung 11.7:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly[([(trifluoromethyl)sulfonyl]-benzolsulfonamid-N-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (LiTFSI-MEEP 65/35) (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,28 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,9 (m,  $\text{CH}_2$ ), 7,23-6,55 (aromatic, CH), 7,80-7,40 (aromatic, CH) ppm. 3,7 (THF), 1,6 (THF) 0,0 ppm (TMS).

#### 11.4. Anhang zu 5.3.3.

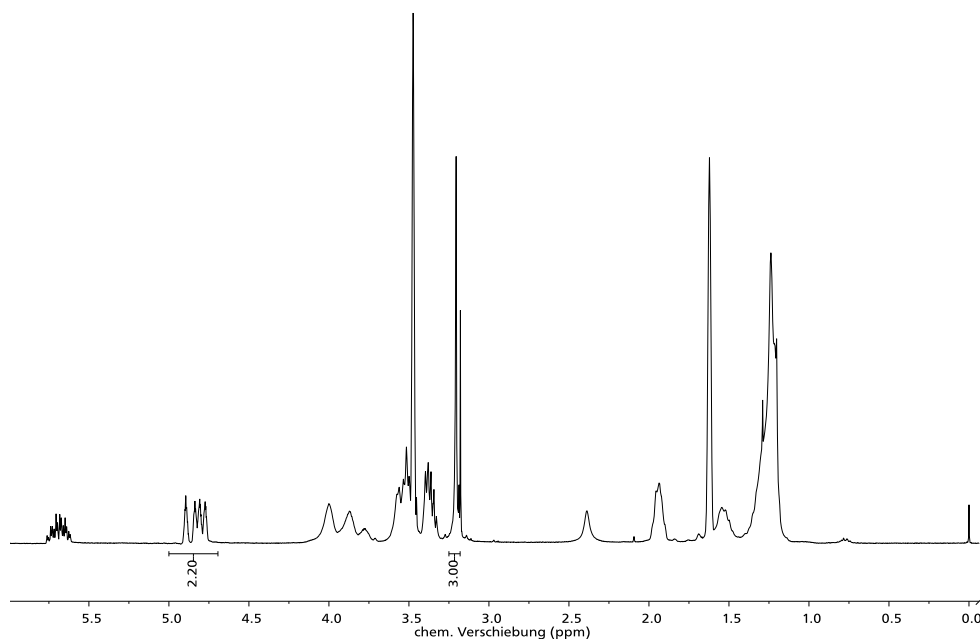
##### "Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] UMEEP"



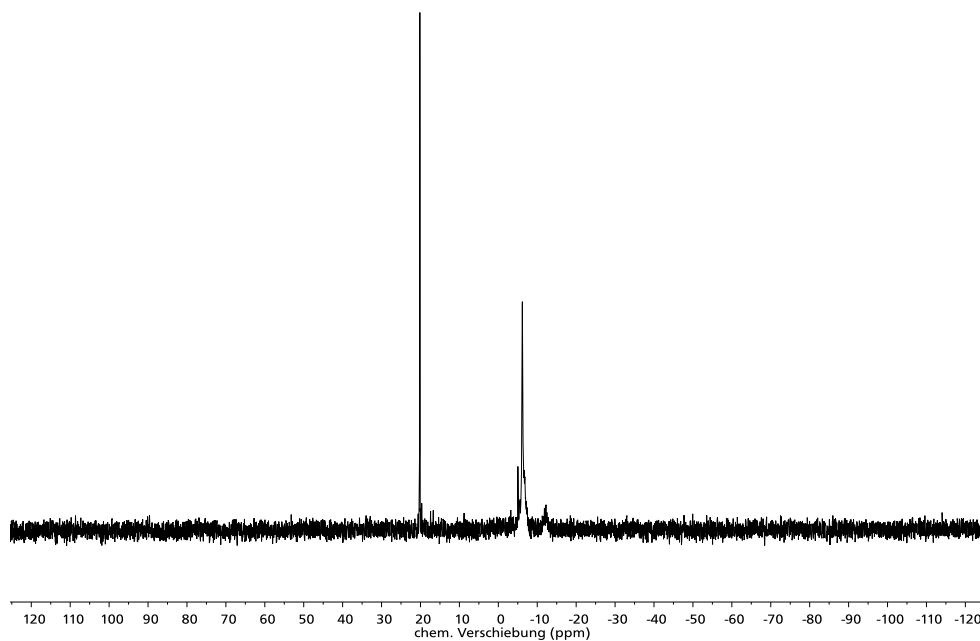
**Abbildung 11.8:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 25/75) (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 1,5-1,2 (m, 1- $\text{CH}_2$ ), 2,02-1,92 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 3,28 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,9 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,8 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,83-5,66 (m, CH) ppm. 2,38 ppm (Wasser), 1,76 und 3,67 ppm (THF).



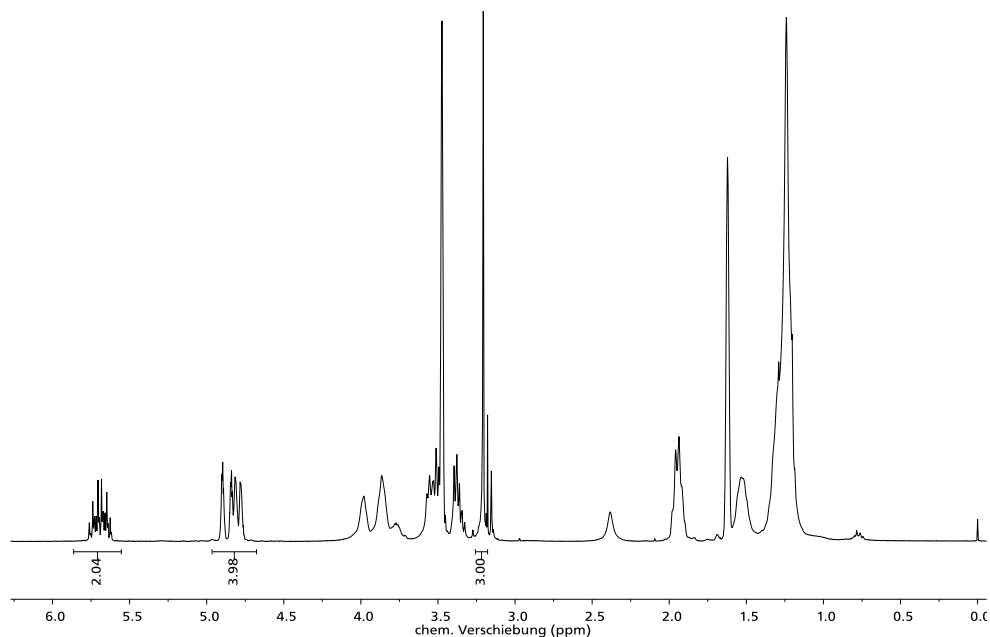
**Abbildung 11.9:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 25/75) (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = +18 (UMEE-HCP), -9 (UMEEP) ppm.



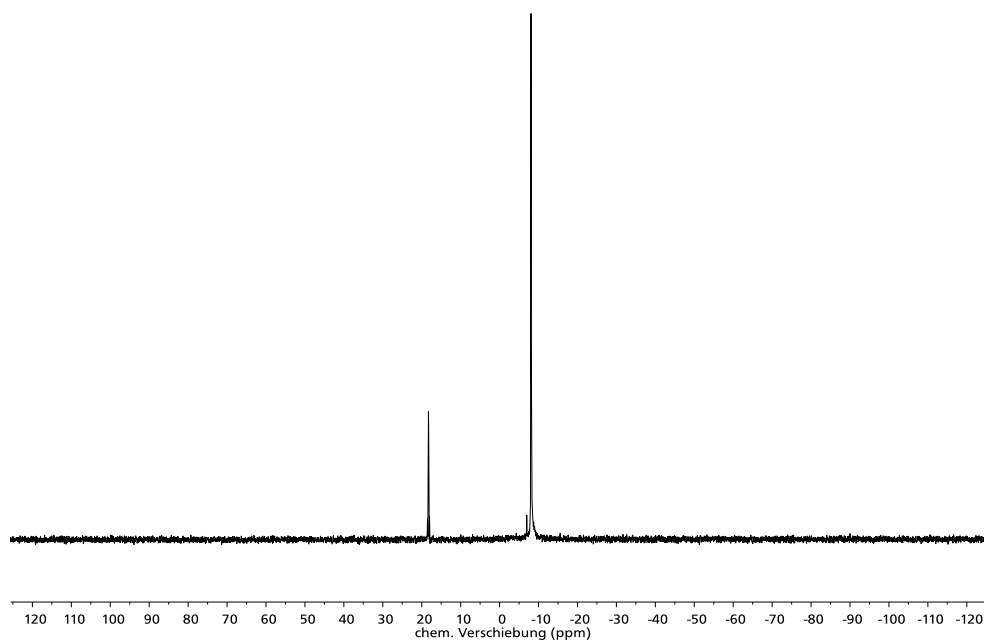
**Abbildung 11.10:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazene] (UMEEP 50/50) (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 1,5-1,2 (m, 1- $\text{CH}_2$ ), 2,02-1,92 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 3,28 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,9 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,8 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,83-5,66 (m, CH) ppm. 2,38 (Wasser), 1,76 und 3,67 ppm (THF).



**Abbildung 11.11:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazene] (UMEEP 50/50) (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = +18 (UMEE-HCP), -9 (UMEEP) ppm.



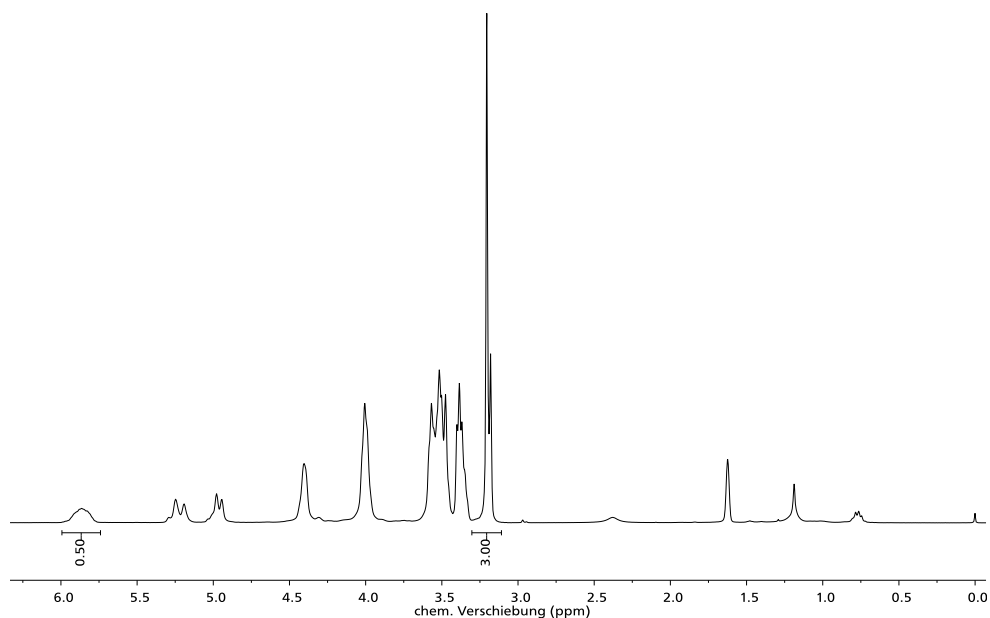
**Abbildung 11.12:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazene] (UMEEP 65/35) (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 1,5-1,2 (m, 1- $\text{CH}_2$ ), 2,02-1,92 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 3,28 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,9 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,8 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,83-5,66 (m, CH) ppm. 2,38 (Wasser), 1,76 und 3,67 ppm (THF).



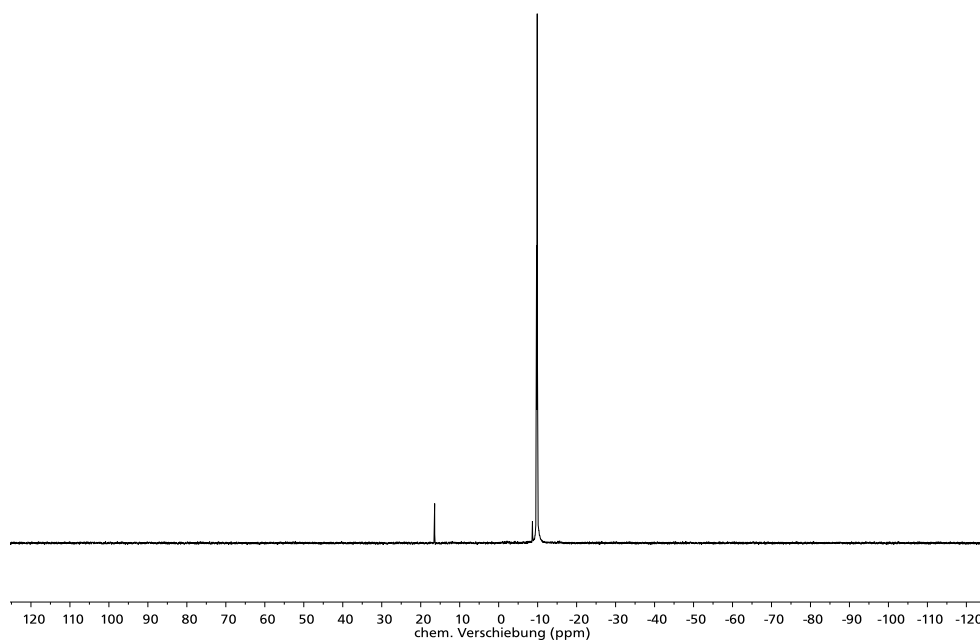
**Abbildung 11.13:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazene] (UMEEP 65/35) (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = +18 (UMEE-HCP), -9 (UMEEP) ppm.

### 11.5. Anhang zu 5.3.4.

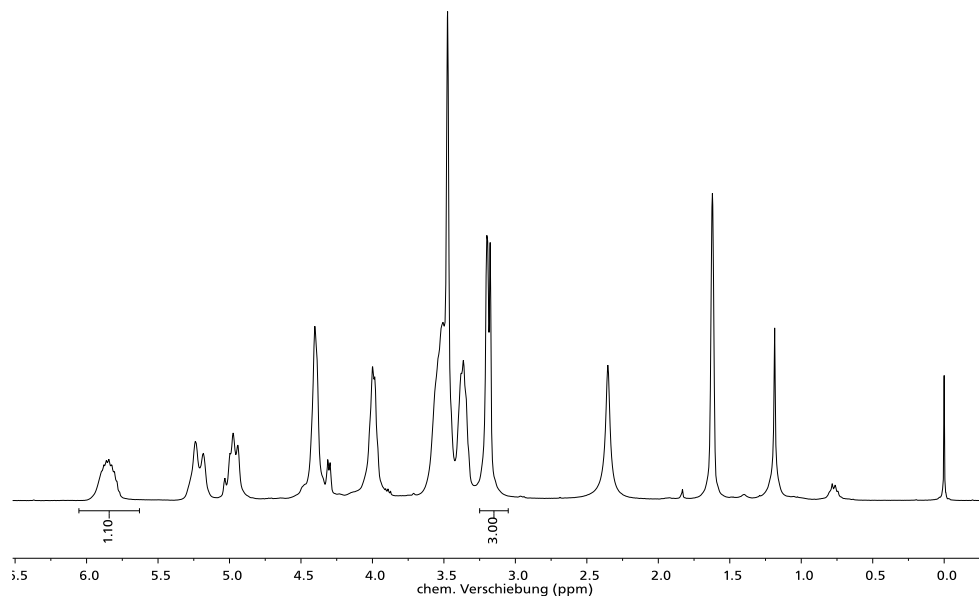
#### „Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] AMEEP“



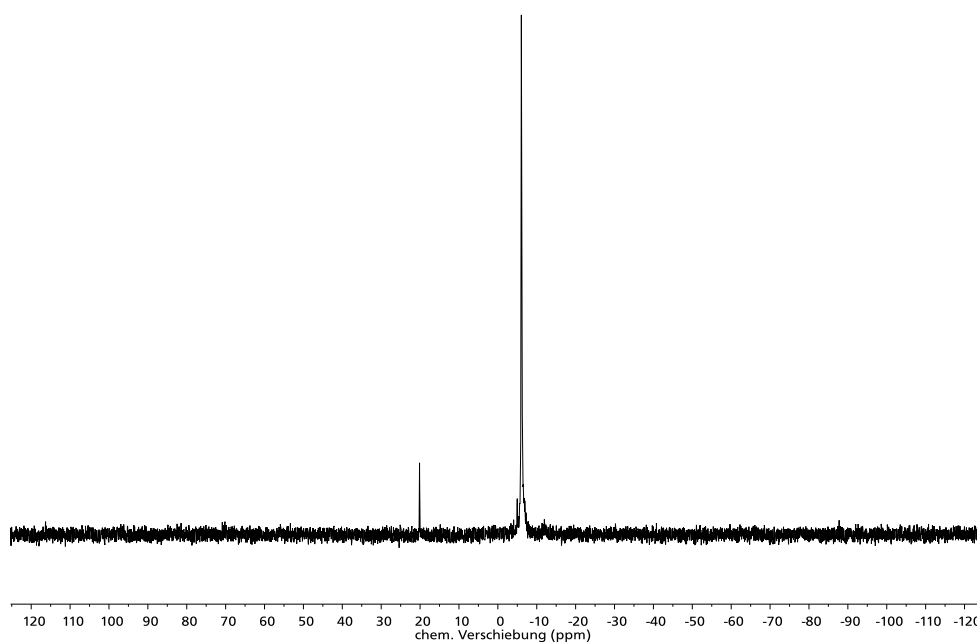
**Abbildung 11.14:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 30/70) (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,20 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,1-3,9 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,5-4,3 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,9 (m, CH), 5,3-5,1 (m, CH), 5,9-5,7 (m, CH) ppm. 2,38 (Wasser), 1,65 und 3,67 ppm (THF).



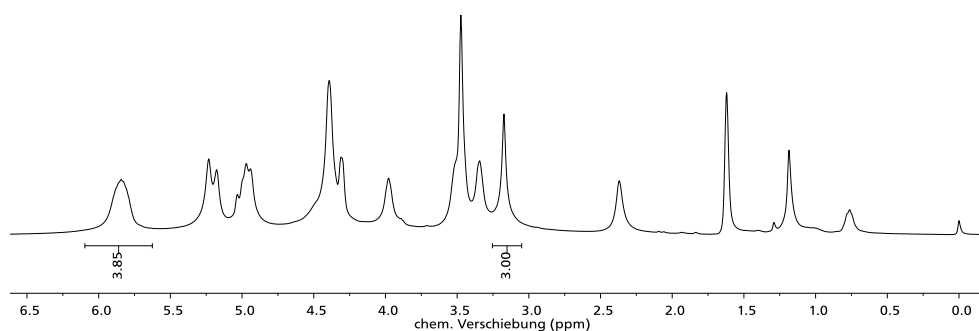
**Abbildung 11.15:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 30/70). (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = +18 (AMEE-HCP), -7 (AMEEP) ppm.



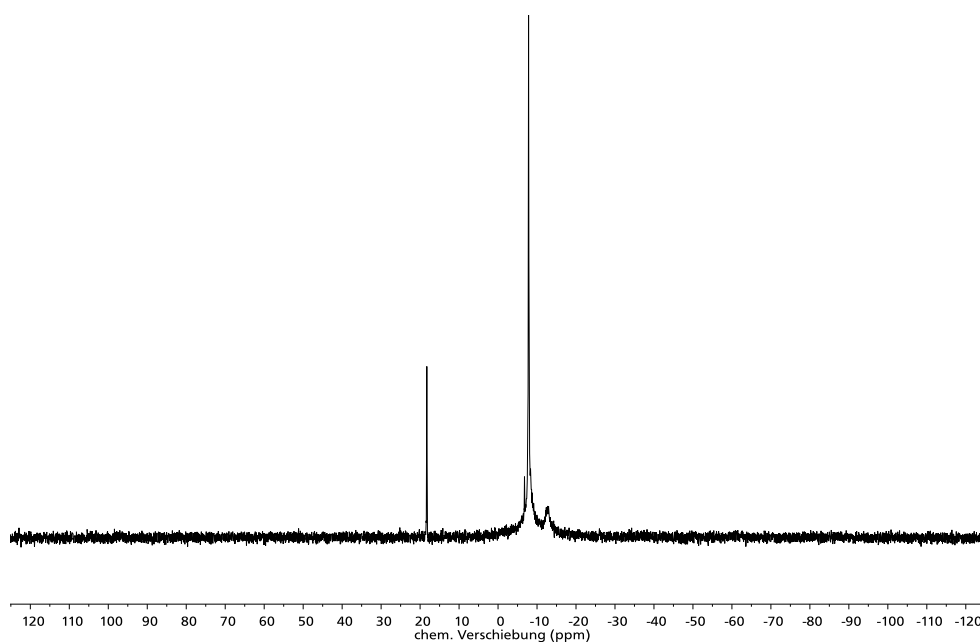
**Abbildung 11.16:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly[(2-propen-1-oxo)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazene] (AMEEP 50/50) (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,20 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,1-3,9 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,5-4,3 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,9 (m, CH), 5,3-5,1 (m, CH), 5,9-5,7 (m, CH) ppm. 2,38 (Wasser), 1,65 und 3,67 ppm (THF).



**Abbildung 11.17:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Poly[(2-propen-1-oxo)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazene] (AMEEP 50/50). (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = +18 (AMEE-HCP), -6 (AMEEP) ppm.



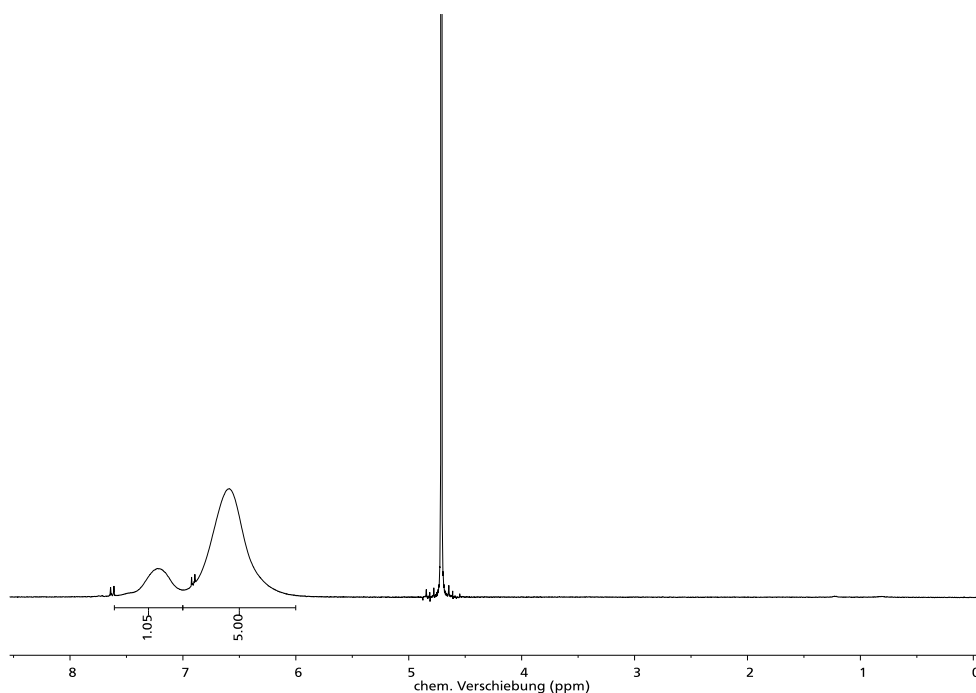
**Abbildung 11.18:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly[(2-propen-1-oxo)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazene] (AMEEP 80/20) (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,20 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,1-3,9 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,5-4,3 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,9 (m, CH), 5,3-5,1 (m, CH), 5,9-5,7 (m, CH) ppm. 2,38 (Wasser), 1,65 und 3,67 ppm (THF).



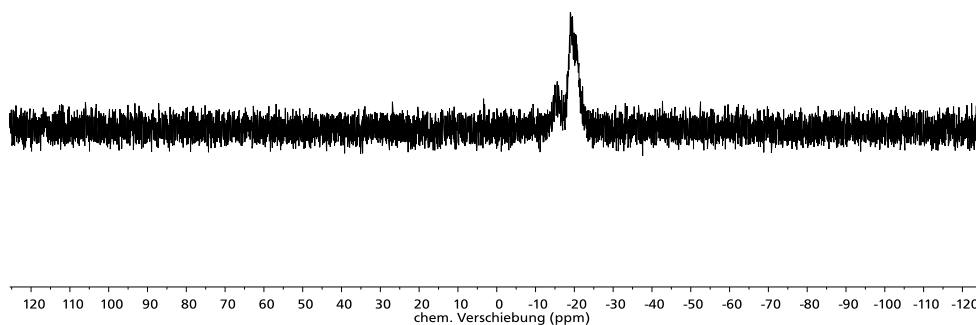
**Abbildung 11.19:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Poly[(2-propen-1-oxo)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazene] (AMEEP 80/20). (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = +18 (AMEE-HCP), -6 (AMEEP) ppm.



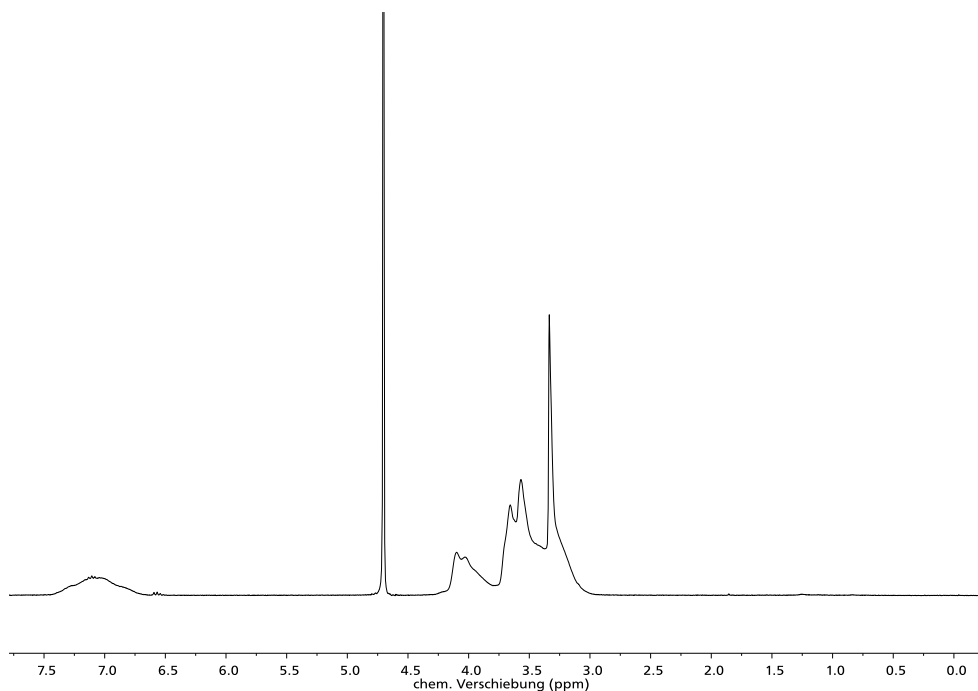
## 11.6. Anhang zu 5.4.1 „Sulfonierung von phenoxyeinheitentragenden Polyphosphazenen“



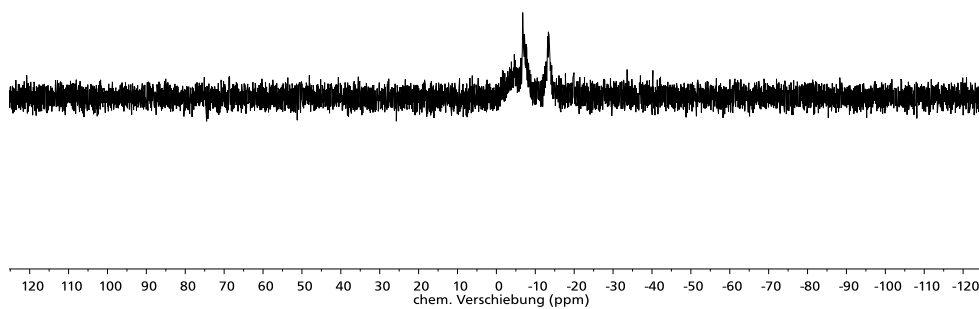
**Abbildung 11.20:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des sulfonierten Poly[bis-(phenoxy)phosphazene] (SPhOP) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung (rot) = 7,0-6,0 (m-Aromat, 2H), 7,0-7,5 (m-arom. neben  $\text{SO}_3\text{H}$ , 2H) ppm. 4,8 (Wasser) ppm.



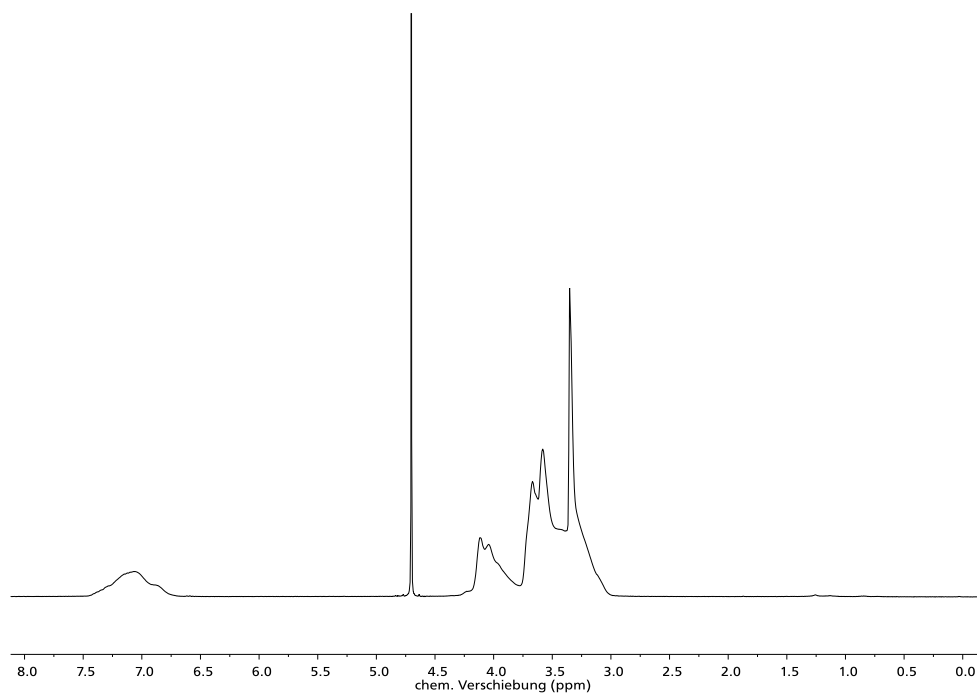
**Abbildung 11.21:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des sulfonierten Poly[(2-propen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazene] (SPhOP). ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -10 - -20 (SPhOP) ppm.



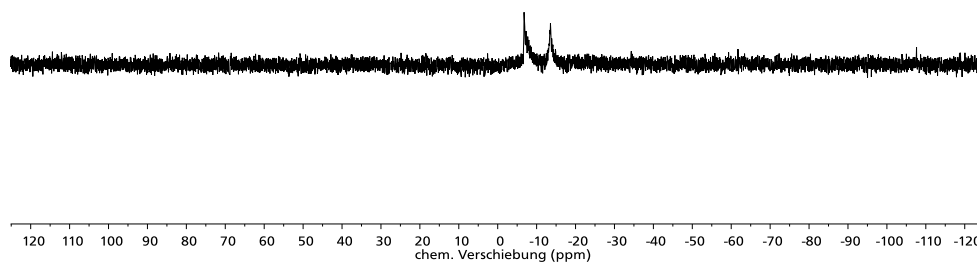
**Abbildung 11.22:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des bei 70 °C sulfonierten Poly[(phenoxy)-*co*-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazene] (SPhO-MEEP 25/75 70 °C) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,1 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,5 (m,  $\text{CH}_2$ ), 7,2-6,7 (m, arom.) ppm. 4,7 ppm (Wasser).



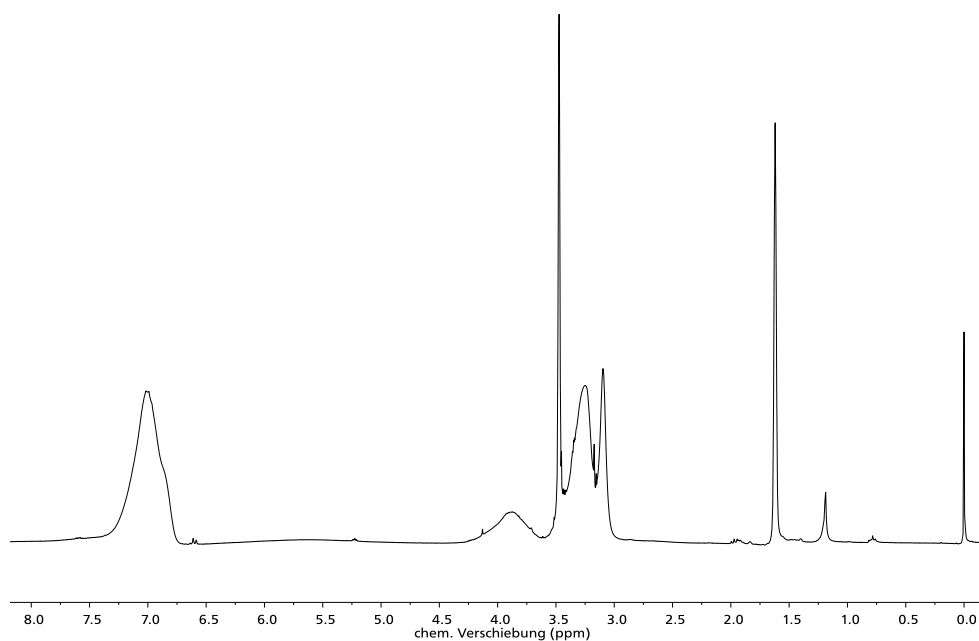
**Abbildung 11.23:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des bei 70 °C sulfonierten Poly[(phenoxy)-*co*-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazene] (SPhO-MEEP 25/75 70 °C) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -5 - -20 (SPhOP) ppm.



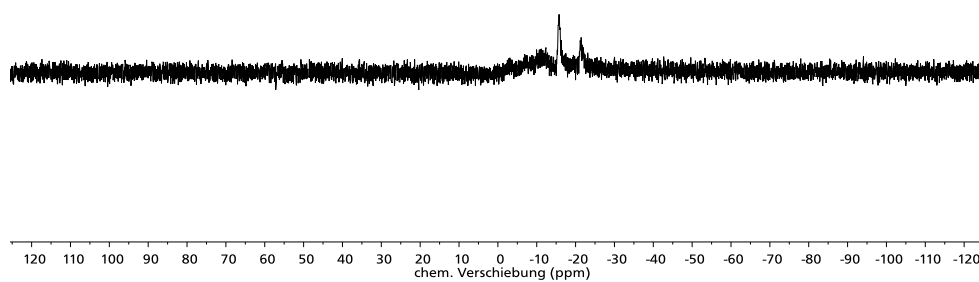
**Abbildung 11.24:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des bei 100 °C sulfonierten Poly[(phenoxy)-*co*-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen] (SPhO-MEEP 25/75 100 °C) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,1 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,5 (m,  $\text{CH}_2$ ), 7,2-6,7 (m, arom.) ppm. 4,7 ppm (Wasser).



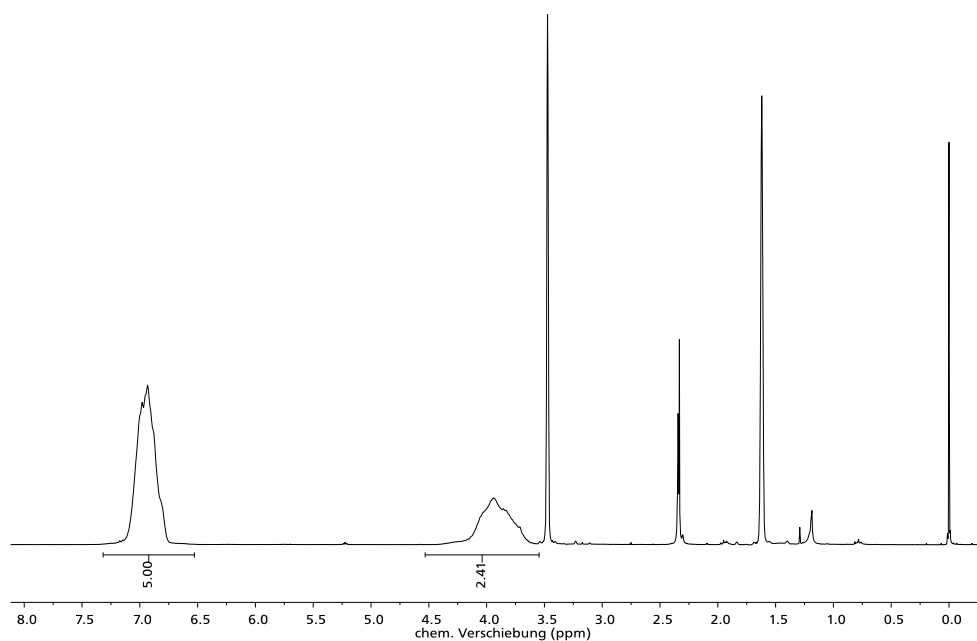
**Abbildung 11.25:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des bei 100 °C sulfonierten Poly[(phenoxy)-*co*-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen] (SPhO-MEEP 25/75 100 °C) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -5 -- -20 (SPhOP) ppm.



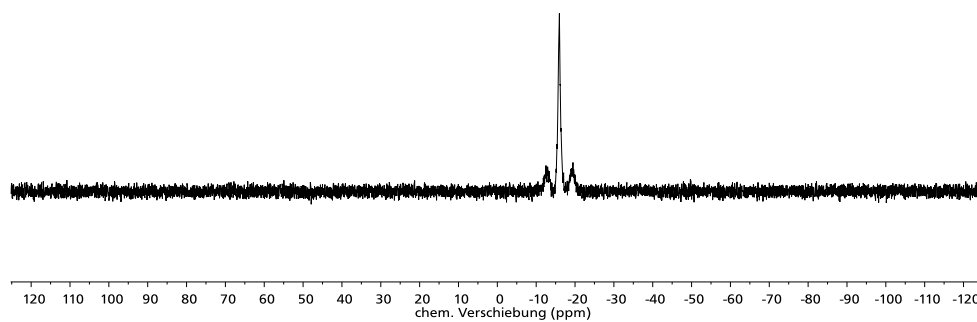
**Abbildung 11.26:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des bei 70 °C sulfonierten Poly[(phenoxy)-*co*-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazene] (SPhO-MEEP 50/50 70 °C) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,1 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,5 (m,  $\text{CH}_2$ ), 7,2-6,7 (m, arom.) ppm. 4,7 ppm (Wasser).



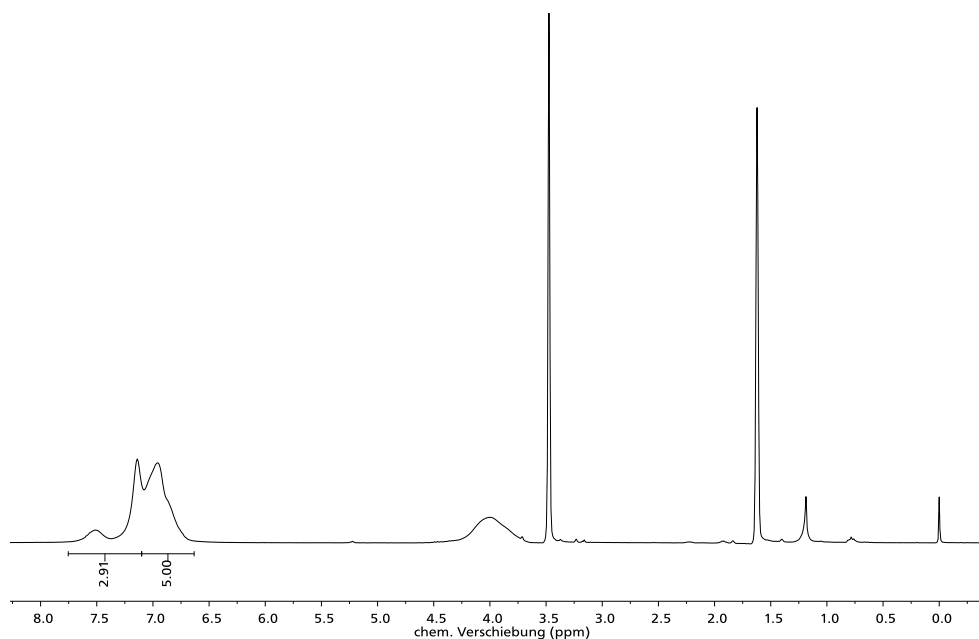
**Abbildung 11.27:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des bei 70 °C sulfonierten Poly[(phenoxy)-*co*-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazene] (SPhO-MEEP 25/75 70 °C) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -5 - -20 (SPhOP) ppm.



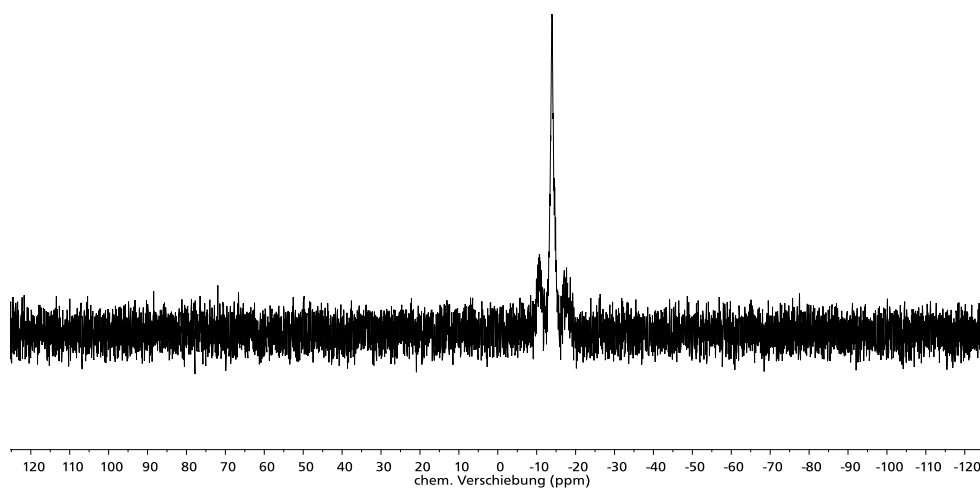
**Abbildung 11.28:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Poly[phenoxy)-*co*-(trifluoroethoxy)phosphazene] (PhO-TFEP 50/50)  
Zuordnung:  $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 4,5-3,5 (m,  $\text{CH}_2$ ), 7,1-6,6 (m, arom.) ppm.  
3,7 (THF), 1,6 ppm (THF) 0,0 (TMS).



**Abbildung 11.29:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Poly[phenoxy)-*co*-(trifluoroethoxy)phosphazene] (PhO-TFEP 50/50) (THF, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -10 - -20 (PhO-TFEP) ppm.

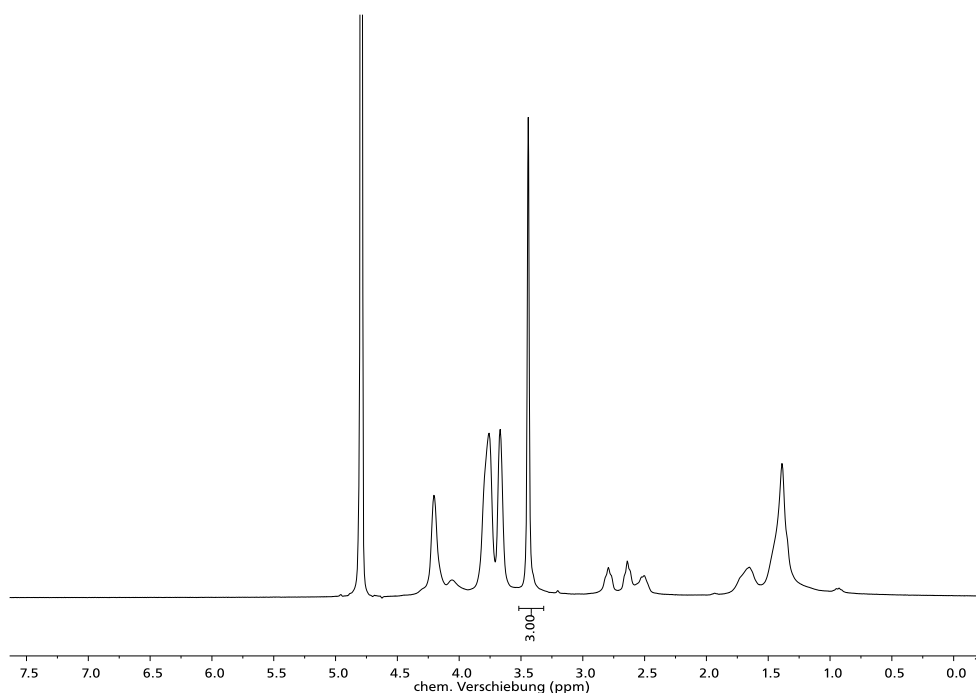


**Abbildung 11.30:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des bei 70 (SPhO-TFEP 50/50) Zuordnung:  $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 4,5-3,5 (m,  $\text{CH}_2$ ), 7,5-6,6 (m, arom.) ppm. 3,5 (THF), 1,6 ppm (THF) 0,0 (TMS).

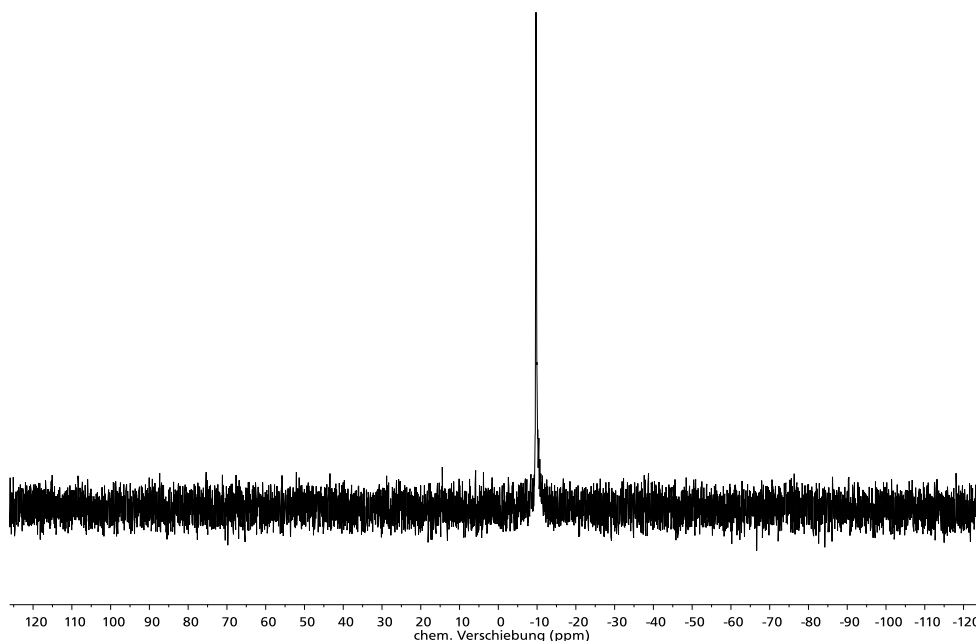


**Abbildung 11.31:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des bei 70 °C sulfonierten Poly[phenoxy]- $\text{co}$ -(trifluorethoxy)phosphazenen] (SPhO-TFEP 50/50) (THF, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -10 -- -20 (SPhO-TFEP) ppm.

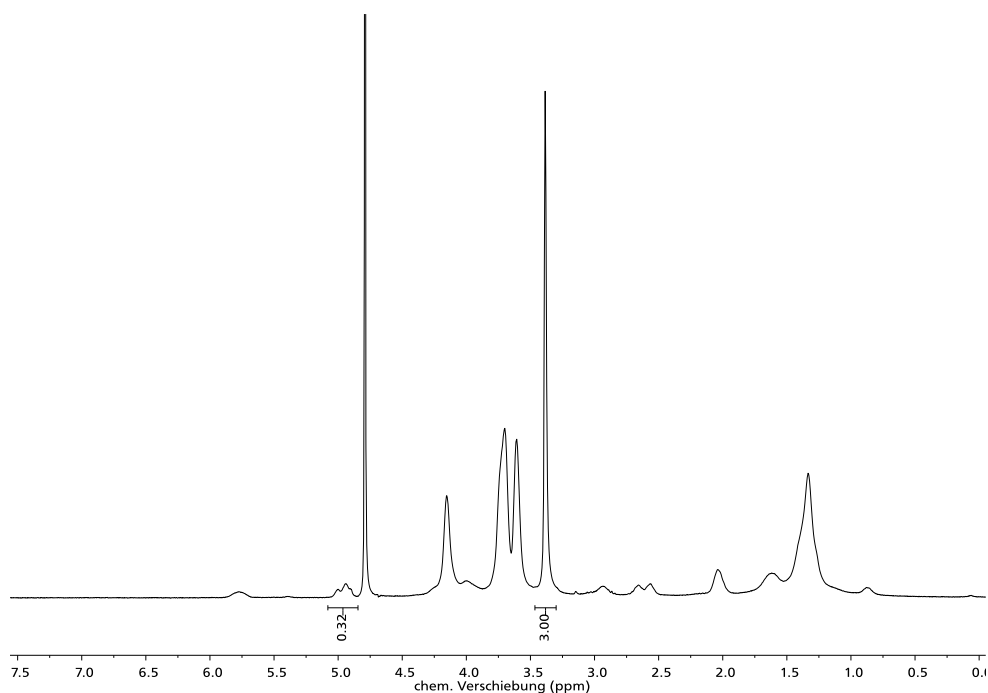
## 11.7. Anhang zu 5.4.2. „Polymeranaloge Umsetzung der UMEEP-Polymere“



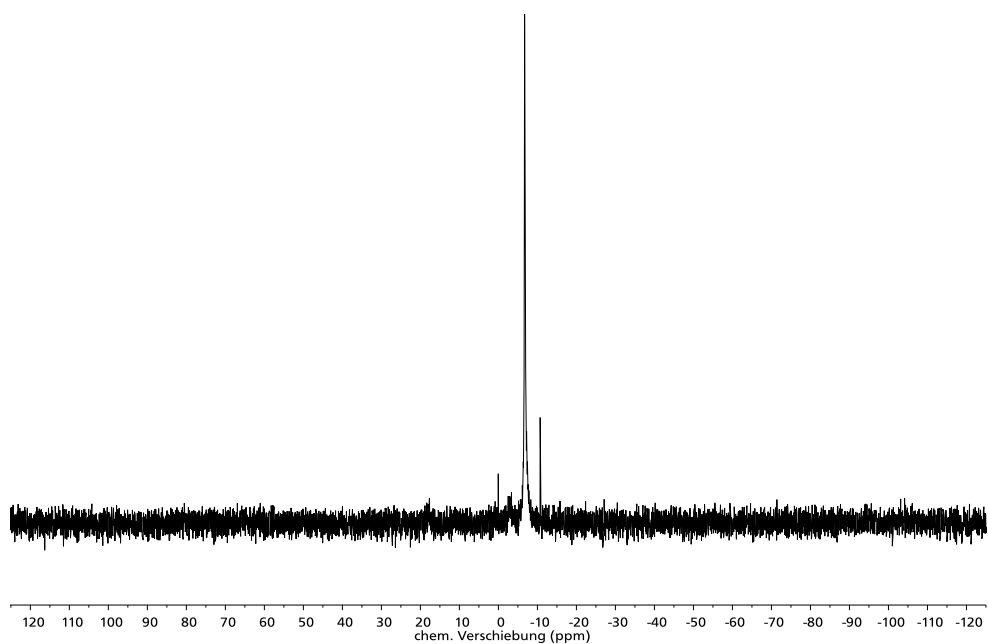
**Abbildung 11.32:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des carboxylatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 25/75\_Carboxylat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 1,5-1,2 (m, 1- $\text{CH}_2$ ), 2,02-1,92 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 2,75-2,5 (m,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ , MPS) 3,28 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,9 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,8 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,83-5,66 (m, CH) ppm. 4,7 (Wasser) ppm.



**Abbildung 11.33:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des carboxylatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 25/75\_Carboxylat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -9 (UMEEP 25/75\_Carboxylat) ppm.

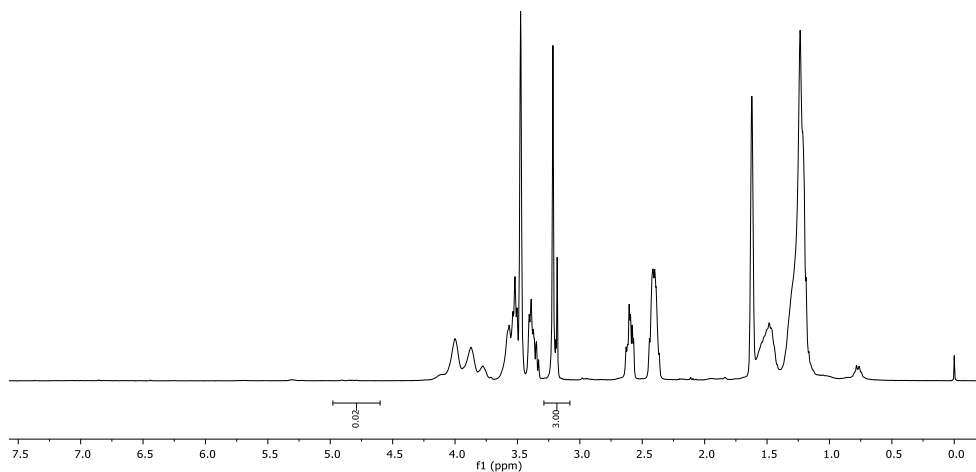


**Abbildung 11.34:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des sulfonatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 25/75\_sulfonat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 1,5-1,2 (m, 1- $\text{CH}_2$ ), 2,02-1,92 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 3,0-2,5 (m,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ , NAMPS) 3,28 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,9 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,8 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,83-5,66 (m, CH) ppm. 4,7 (Wasser) ppm.

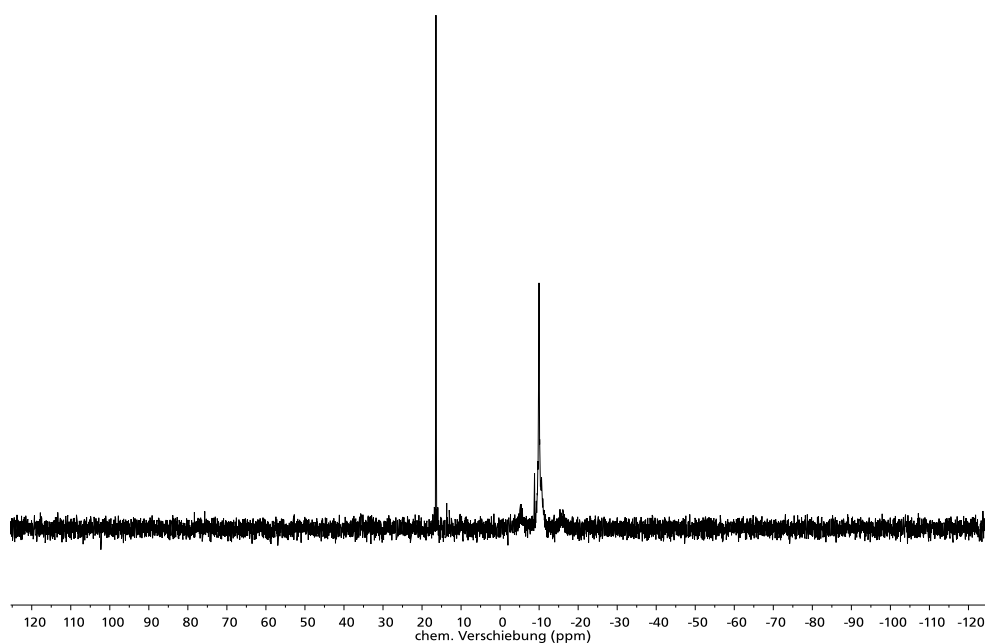


**Abbildung 11.35:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des sulfonatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (UMEEP 25/75\_Sulfonat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -8 (UMEEP 25/75\_Sulfonat) ppm.

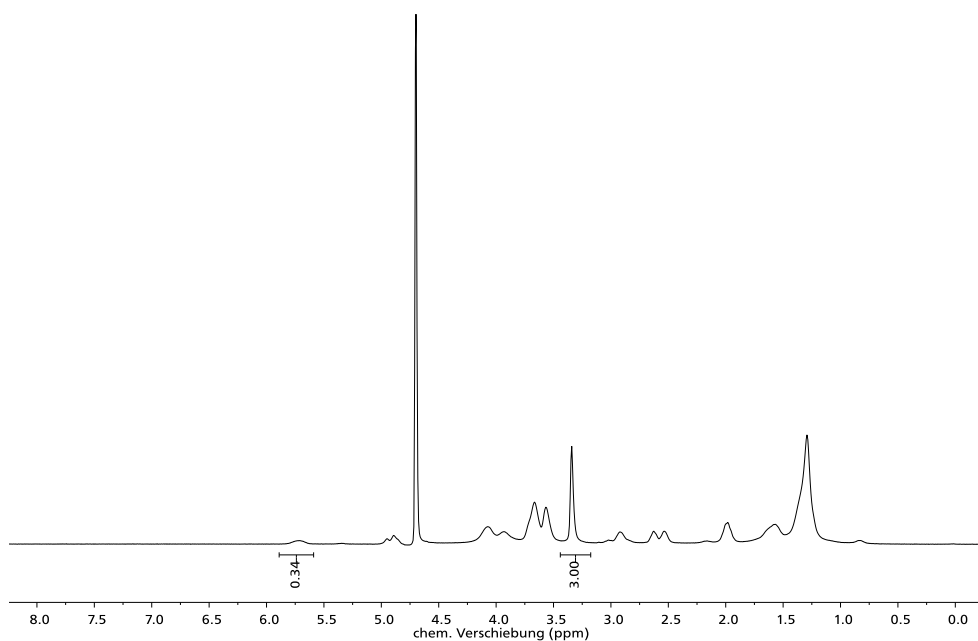




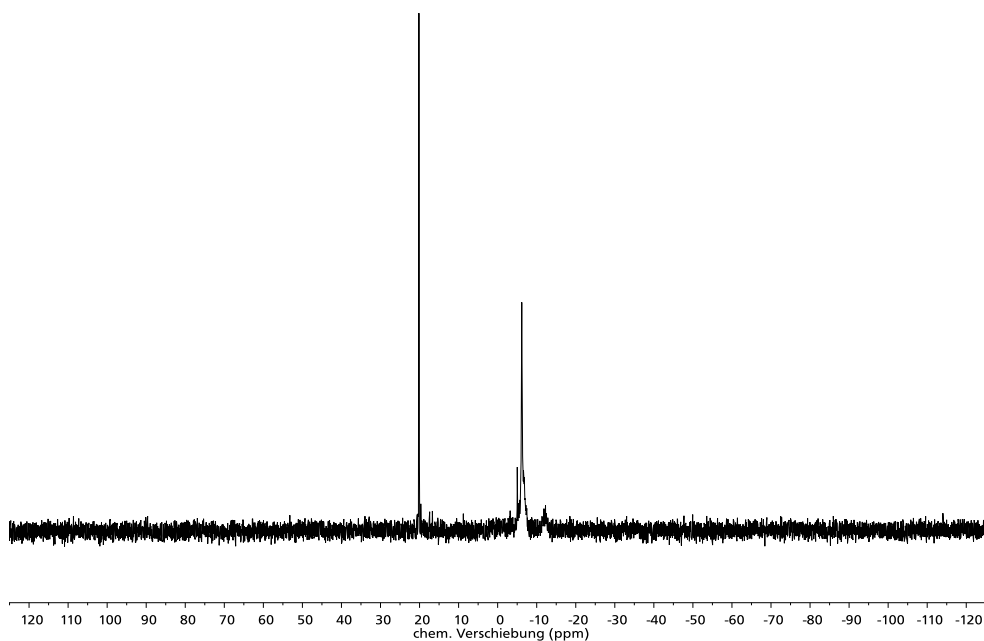
**Abbildung 11.36:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des carboxylatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen] (UMEEP 50/50\_Carboxylat) (THF, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 1,5-1,2 (m, 1-CH<sub>2</sub>), 2,02-1,92 (m, 2-CH<sub>2</sub>), 2,75-2,5 (m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, MPS) 3,28 (CH<sub>3</sub>), 3,7-3,39 (m, CH<sub>2</sub>), 4,14-3,9 (m, CH<sub>2</sub>), 5,0-4,8 (m, CH<sub>2</sub>), 5,83-5,66 (m, CH) ppm. 3,6 und 1,7 (THF) ppm.



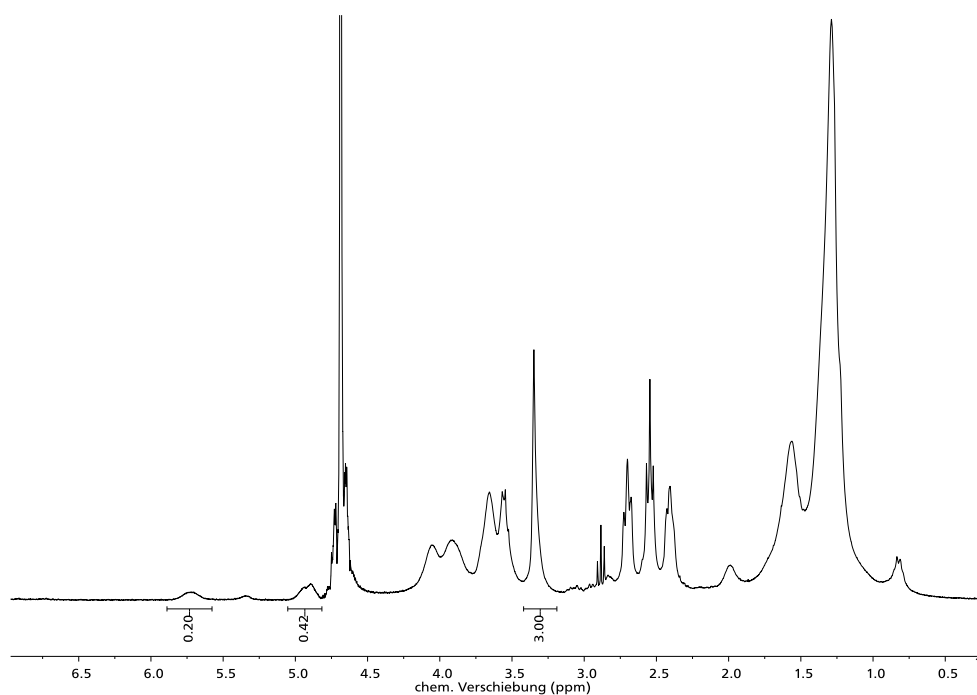
**Abbildung 11.37:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des carboxylatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen] (UMEEP 50/50\_Carboxylat) (D<sub>2</sub>O, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -9 (UMEEP 50/50\_Carboxylat), +18 (UMEEP 50/50\_Carboxylat-HCP) ppm.



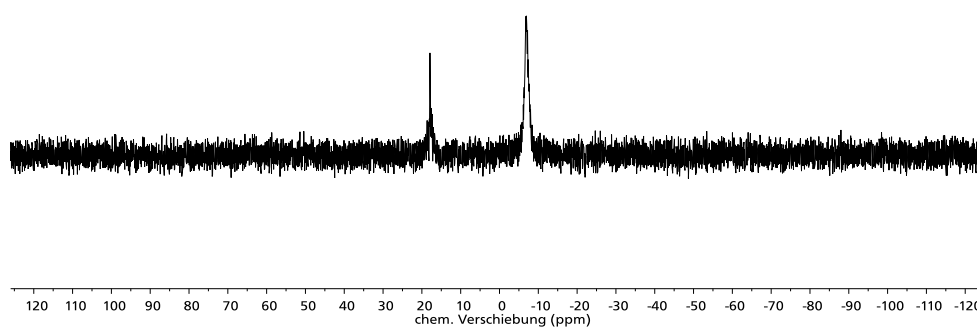
**Abbildung 11.38:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des sulfonatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen] (UMEEP 50/50\_sulfonat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 1,5-1,2 (m, 1- $\text{CH}_2$ ), 2,02-1,92 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 3,0-2,5 (m,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ , NAMPS) 3,28 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,9 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,8 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,83-5,66 (m,  $\text{CH}$ ) ppm. 4,7 (Wasser) ppm.



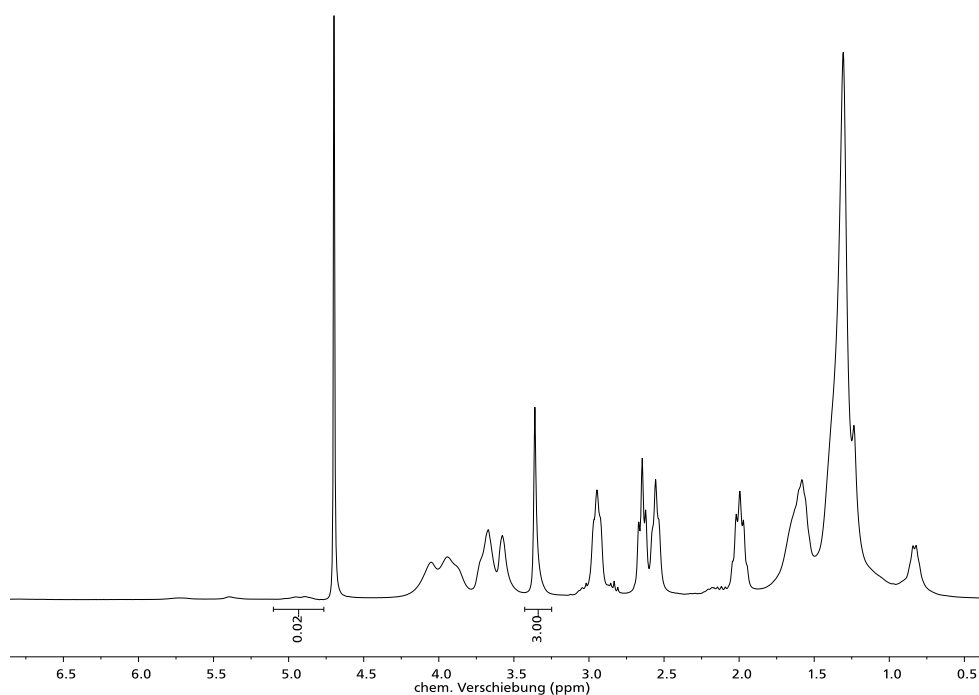
**Abbildung 11.39:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des sulfonatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen] (UMEEP 50/50\_Sulfonat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -9 (UMEEP 50/50\_Sulfonat), +10 (UMEEP 50/50\_Sulfonat-HCP) ppm.



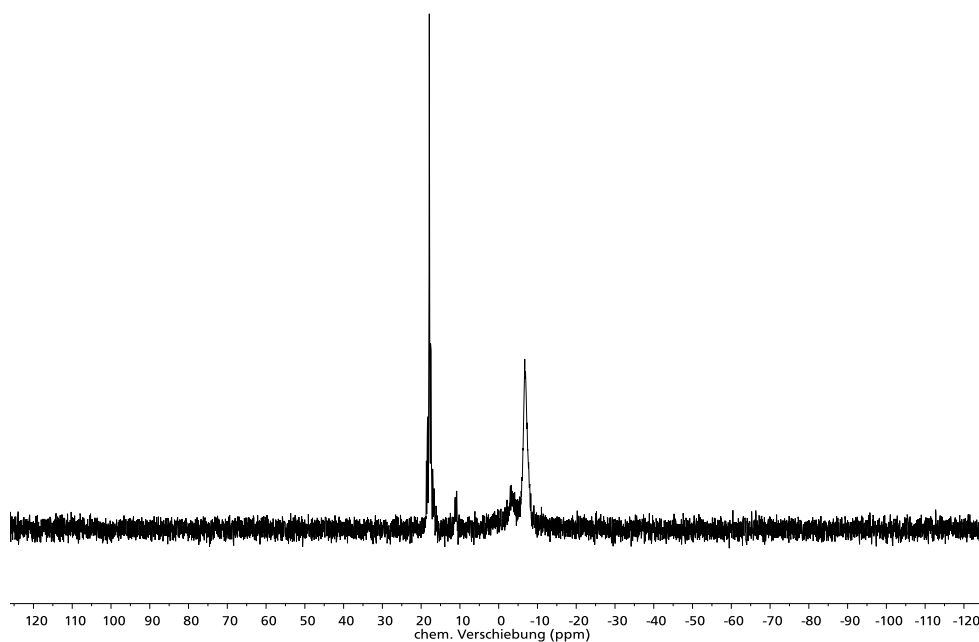
**Abbildung 11.40:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des carboxylatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazene] (UMEEP 65/35\_Carboxylat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 1,5-1,2 (m, 1- $\text{CH}_2$ ), 2,02-1,92 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 2,75-2,5 (m,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ , MPS) 3,28 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,9 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,8 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,83-5,66 (m, CH) ppm. 4,7 (Wasser) ppm.



**Abbildung 11.41:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des carboxylatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazene] (UMEEP 65/35\_Carboxylat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -9 (UMEEP 65/35\_Carboxylat), +18 (UMEEP 65/35\_Carboxylat-HCP) ppm.

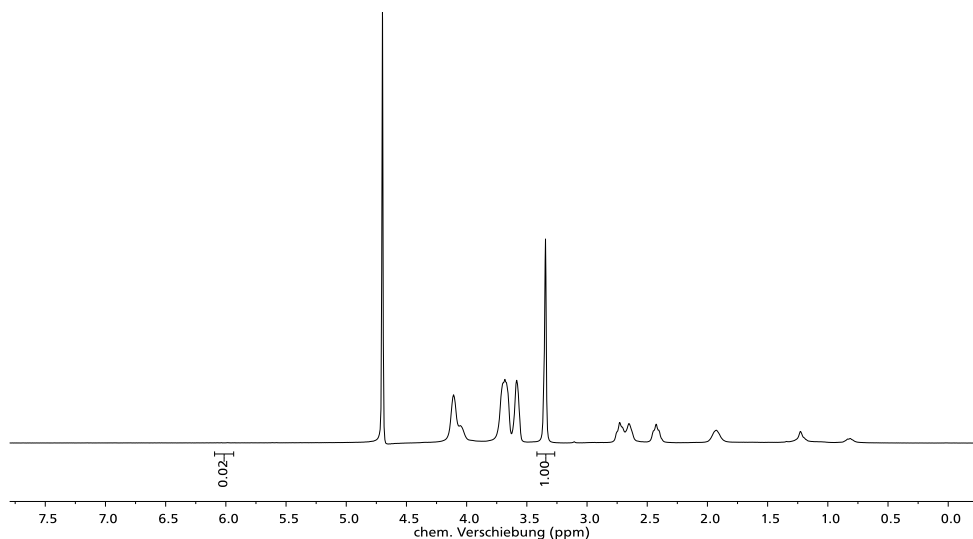


**Abbildung 11.42:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des sulfonatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen] (UMEEP 65/35\_sulfonat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 1,5-1,2 (m, 1- $\text{CH}_2$ ), 2,02-1,92 (m, 2- $\text{CH}_2$ ), 3,0-2,5 (m,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ , NAMPS) 3,28 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,14-3,9 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,8 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,83-5,66 (m, CH) ppm. 4,7 (Wasser) ppm.

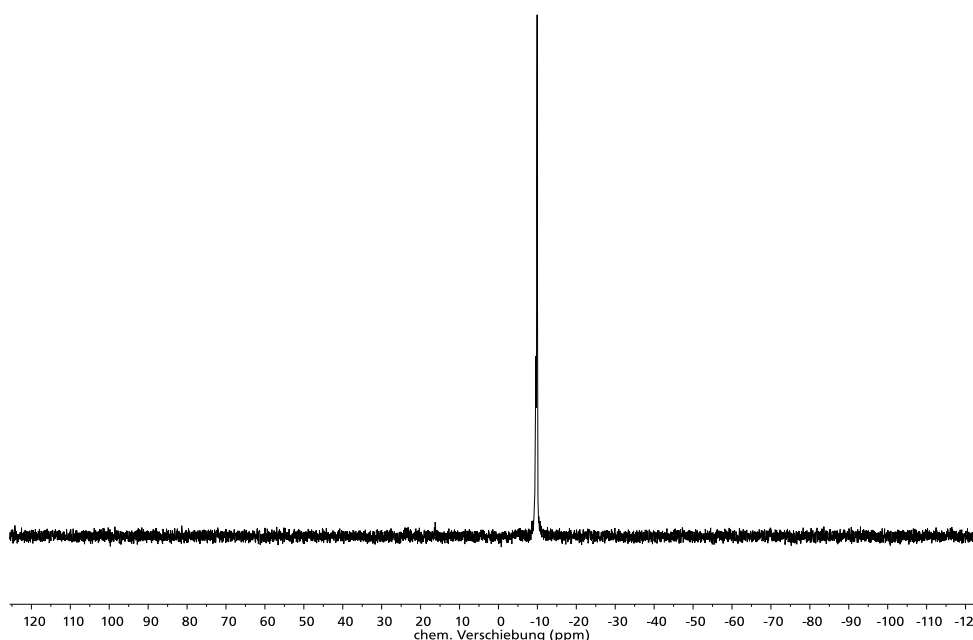


**Abbildung 11.43:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des sulfonatfunktionalisierten Poly[(10-undecen-1-oxy)-co-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen] (UMEEP 65/35\_Sulfonat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -9 (UMEEP 50/50\_Sulfonat), +18 (UMEEP 65/35\_Sulfonat-HCP) ppm.

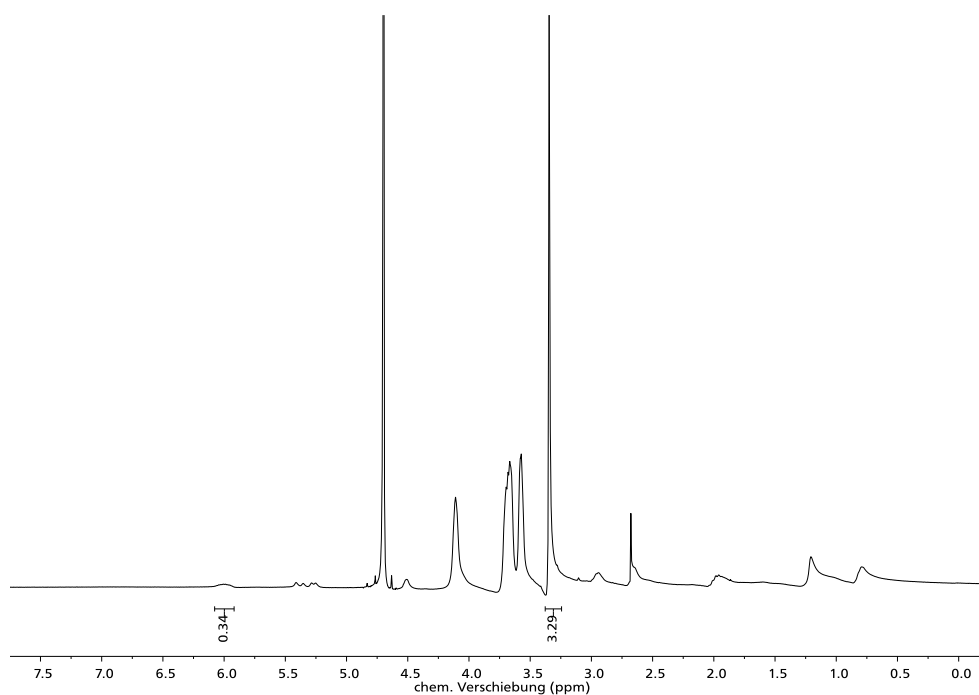
## 11.8. Anhang zu 5.4.3. „Polymeranaloge Umsetzung der AMEEP Polymere“



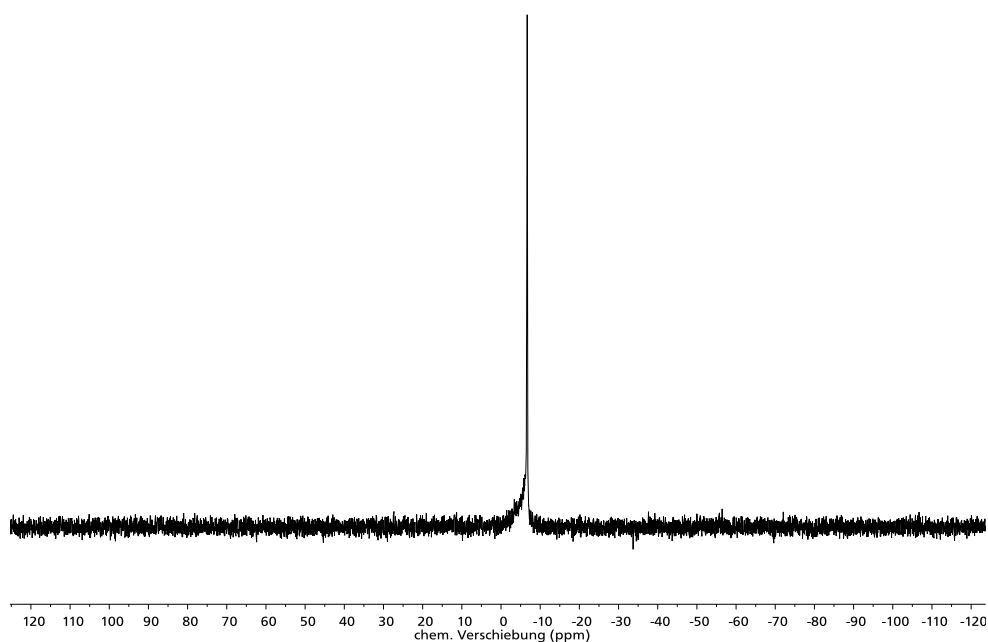
**Abbildung 11.44:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des carboxylatfunktionalisierten Poly[(2-propen-1-oxo)-*co*-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazene] (AMEEP 30/70\_Carboxylat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 2,75-2,4 (m,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ , MPS), 3,3 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,9 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,1-3,9 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,5-4,3 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,9 (m, CH), 5,3-5,1 (m, CH), 5,9-5,7 (m, CH) ppm. 4,7 ppm (Wasser).



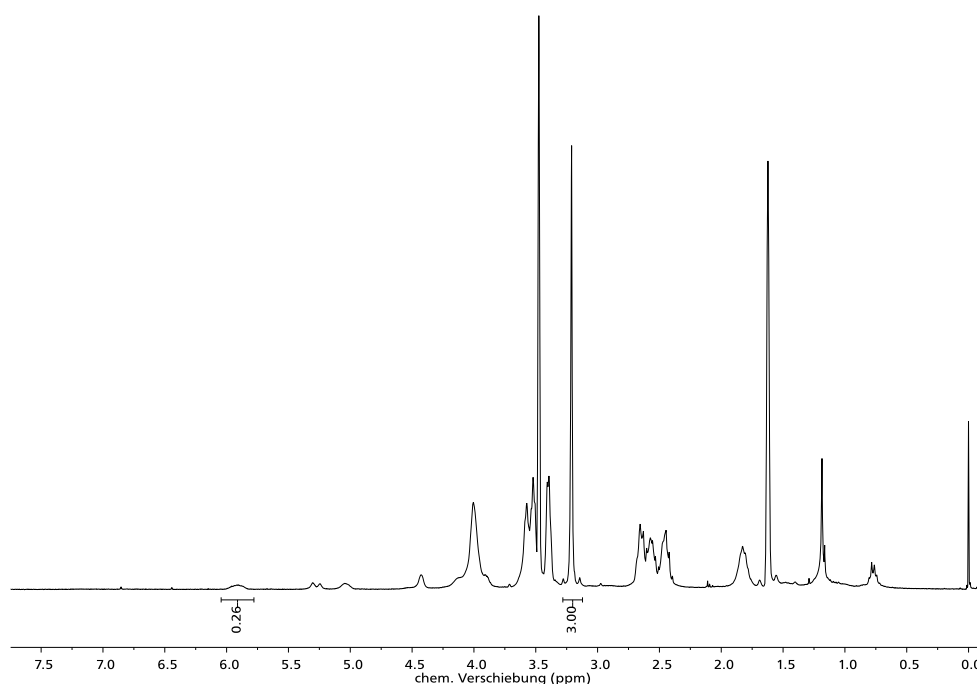
**Abbildung 11.45:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum carboxylatfunktionalisierten Poly[(2-propen-1-oxo)-*co*-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazene] (AMEEP 30/70\_Carboxylat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -9 (AMEEP 30/70\_Carboxylat) ppm.



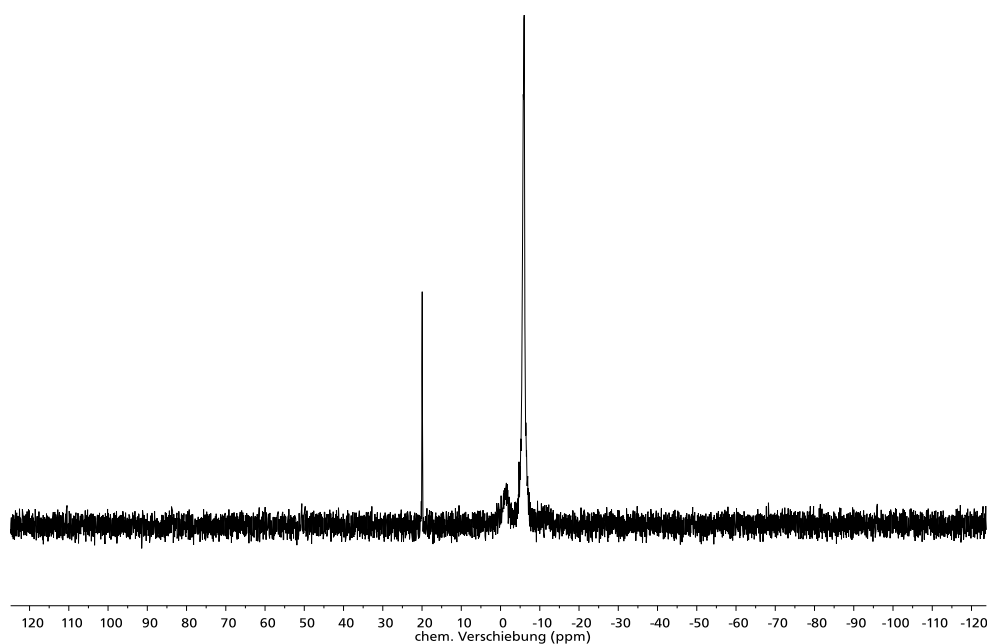
**Abbildung 11.46:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des sulfonatfunktionalisierten Poly[(2-propen-1-oxy)-*co*-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 30/70\_Sulfonat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,0-2,0 (m,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ , NAMPS), 3,3 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,1-3,9 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,5-4,3 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,9 (m, CH), 5,3-5,1 (m, CH), 5,9-5,7 (m, CH) ppm. 4,7 ppm (Wasser).



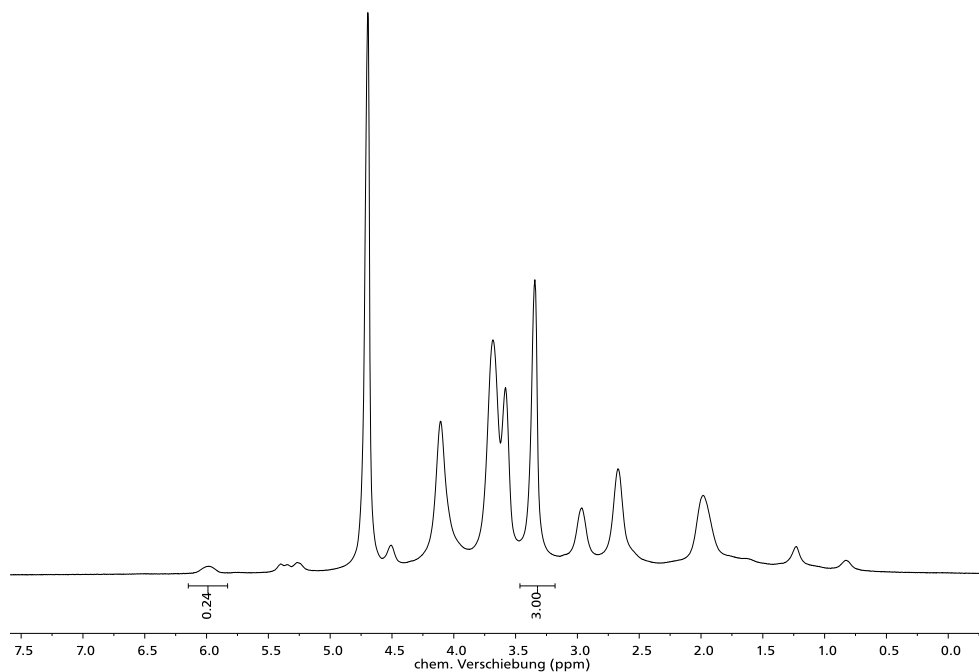
**Abbildung 11.47:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum sulfonatfunktionalisierten Poly[(2-propen-1-oxy)-*co*-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 30/70\_Sulfonat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -9 (AMEEP 30/70\_Sulfonat) ppm.



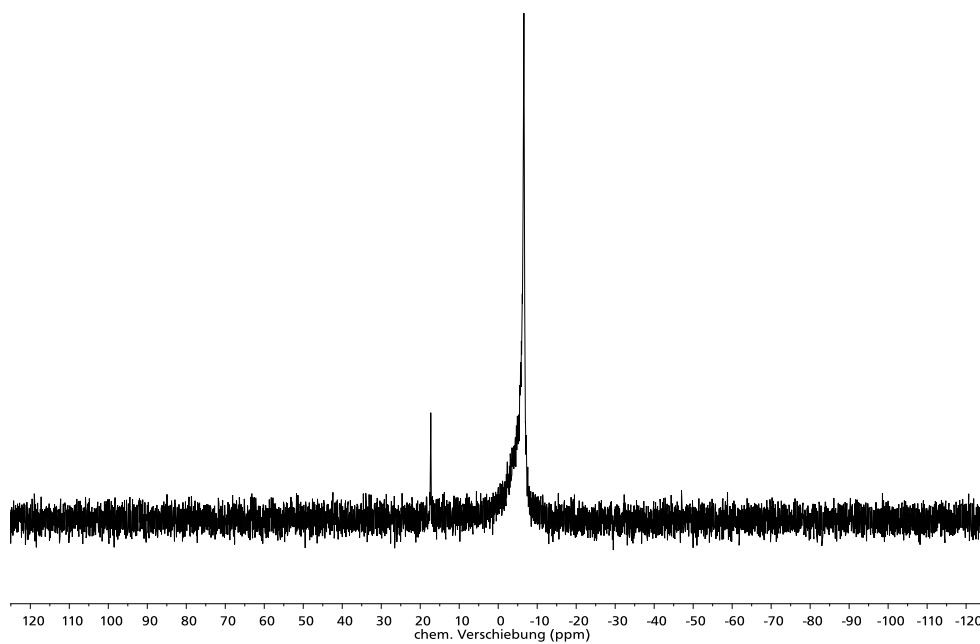
**Abbildung 11.48:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des carboxylatfunktionalisierten Poly[(2-propen-1-oxo)-*co*-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen] (AMEEP 50/50\_Carboxylat) ( $\text{THF-d}_8$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 2,75-2,4 (m,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ , MPS), 3,3 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,1-3,9 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,5-4,3 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,9 (m, CH), 5,3-5,1 (m, CH), 5,9-5,7 (m, CH) ppm. 3,6 und 1,7 (THF) ppm.



**Abbildung 11.49:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum carboxylatfunktionalisierten Poly[(2-propen-1-oxo)-*co*-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen] (AMEEP 50/50\_Carboxylat) (THF, 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -9 (AMEEP 50/50\_Carboxylat), +18 (AMEEP 50/50\_Carboxylat-HCP) ppm.

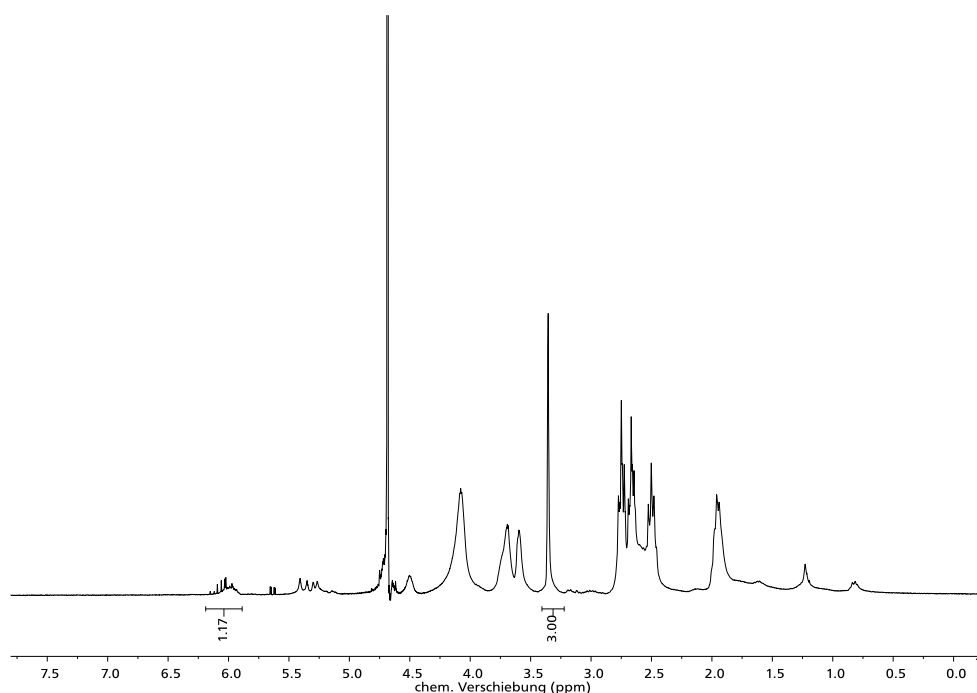


**Abbildung 11.50:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des sulfonatfunktionalisierten Poly[(2-propen-1-oxy)-*co*-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 50/50\_Sulfonat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 3,0-2,0 (m,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ , NAMPS), 3,3 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,1-3,9 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,5-4,3 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,9 (m, CH), 5,3-5,1 (m, CH), 5,9-5,7 (m, CH) ppm. 4,7 ppm (Wasser).

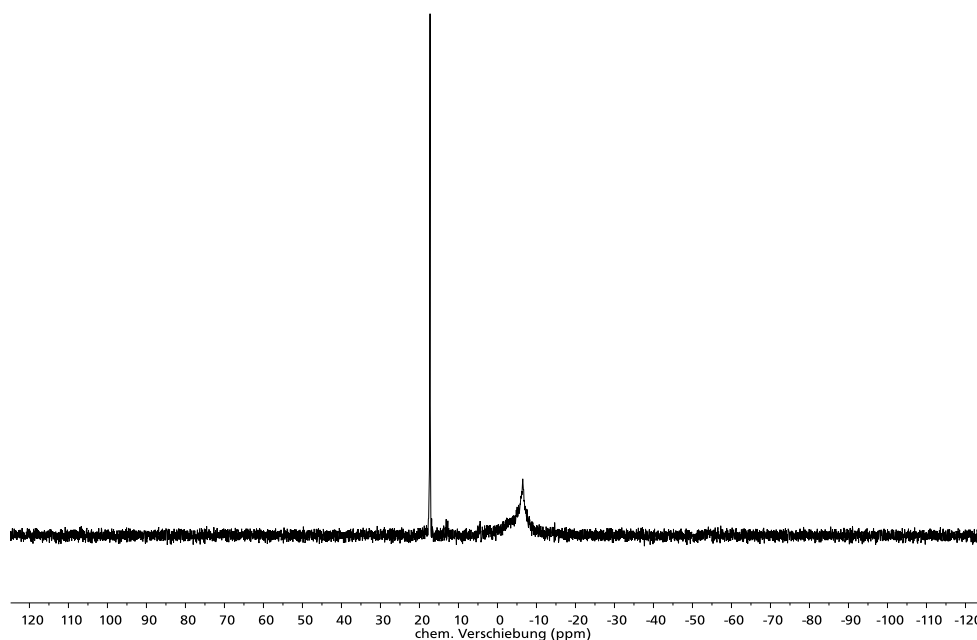


**Abbildung 11.51:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum sulfonatfunktionalisierten Poly[(2-propen-1-oxy)-*co*-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 50/50\_Sulfonat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -9 (AMEEP 50/50\_Sulfonat), +18 (AMEEP 50/50\_Sulfonat-HCP) ppm.

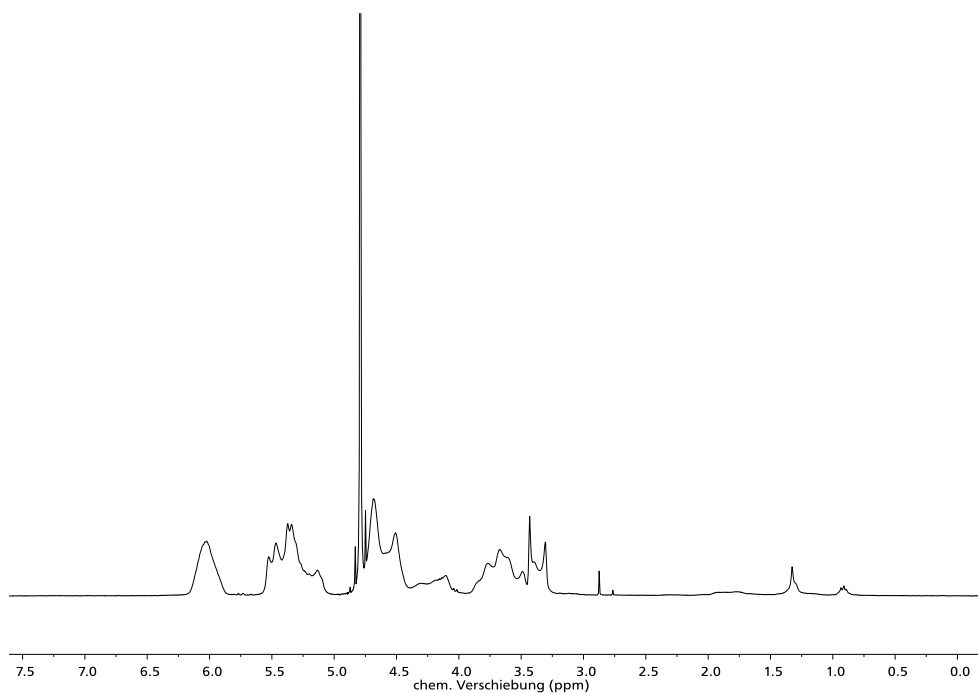




**Abbildung 11.52:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des carboxylatfunktionalisierten Poly[(2-propen-1-oxy)-*co*-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen] (AMEEP 80/20\_Carboxylat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = 2,75-2,4 (m,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ , MPS), 3,3 ( $\text{CH}_3$ ), 3,7-3,39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,1-3,9 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4,5-4,3 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5,0-4,9 (m, CH), 5,3-5,1 (m, CH), 5,9-5,7 (m, CH) ppm. 4,7 (Wasser) ppm.



**Abbildung 11.53:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum carboxylatfunktionalisierten Poly[(2-propen-1-oxy)-*co*-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen] (AMEEP 80/20\_Carboxylat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): chemische Verschiebung = -9 (AMEEP 80/20\_Carboxylat), +18 (AMEEP 80/20\_Carboxylat-HCP) ppm.



**Abbildung 11.54:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des sulfonatfunktionalisierten Poly[(2-propen-1-oxy)-*co*-(2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazen] (AMEEP 80/20\_Sulfonat) ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz, 300 K): die Signale können nicht zweifelsfrei zugeordnet werden.

---

Maximilian Alexander Pfeiffer

### **Erklärung**

Hiermit erkläre ich, Maximilian Alexander Pfeiffer, geboren am 13.12.1990 in Darmstadt, dass ich meine vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen oder anderen Quellen entnommen sind, wurden als solche eindeutig kenntlich gemacht.

Die Arbeit ist noch nicht veröffentlicht und es wurde zuvor noch kein Promotionsversuch unternommen.

\_\_\_\_\_ Darmstadt, \_\_\_\_\_

---



---

Maximilian Alexander Pfeiffer

### **Erklärung zur Übereinstimmung**

Hiermit erkläre ich, Maximilian Alexander Pfeiffer, geboren am 13.12.1990 in Darmstadt, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

\_\_\_\_\_

Darmstadt, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_